

# Konstitutionelle Defekte in Poly(*p*-phenylenvinyl)en aus Heck- und Suzuki-Polykondensationen

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Preuß  
aus Bensheim

Referent:	Prof. Dr. Rehahn
Korreferent:	Prof. Dr. Plenio
Tag der Einreichung:	31. Mai 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 2010

Darmstadt 2010

“Nec fasces, nec opes, sola artis sceptrā perennant.

– Weder Macht noch Reichtum, sondern die Kunst und die Wissenschaft werden überdauern.”

(Tycho Brahe)

Diese Arbeit wurde am *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie* der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. REHAHN in der Zeit von Juli 2003 bis April 2009 durchgeführt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theorieteil</b>	<b>9</b>
2.1	Organische Leuchtdioden - OLED . . . . .	9
2.2	Elektrolumineszierende Materialien . . . . .	13
2.3	Metallvermittelte Poly( <i>p</i> -phenylenvinyl)-Synthesen . . . . .	16
2.3.1	Dehalogenierungen . . . . .	16
2.3.2	MCMURRY-Polykondensation . . . . .	17
2.3.3	Ringöffnende Metathesepolymerisation - ROMP . . . . .	18
2.3.4	Acyclische Dienmetathese - ADMET . . . . .	22
2.3.5	STILLE-Polykondensation . . . . .	24
2.3.6	SUZUKI-Polykondensation . . . . .	29
2.3.7	HIYAMA-Polykondensation . . . . .	34
2.3.8	HECK-Polykondensation . . . . .	36
2.3.9	Kaskadenpolykondensationen . . . . .	50
2.3.10	Multikomponenten-Polykondensationen . . . . .	53
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>59</b>
4.1	Synthese der Poly( <i>p</i> -phenylenvinyl)e durch HECK-Polykondensation	59
4.1.1	Monomersynthesen . . . . .	59
4.1.2	HECK-Polykondensate . . . . .	70
4.2	Syntheseversuch von regioisomerenreinem Poly( <i>p</i> -phenylenvinyl) durch HECK-Polykondensation . . . . .	108
4.2.1	Syntheseversuch des 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzols durch STILLE-Kupplung . . . . .	108
4.2.2	Synthese des 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzols durch SUZUKI-Kupplung . . . . .	110
4.2.3	Syntheseversuch des Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenyl(1-methylvinyl)]s (PPMV(OHex) <sub>2</sub> ) . . . . .	115
4.3	Synthese der Poly( <i>p</i> -phenylenvinyl)e durch SUZUKI-Polykondensation . . . . .	119
4.3.1	Monomersynthesen . . . . .	120
4.3.2	SUZUKI-Polykondensate . . . . .	127
4.4	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	142

4.5	Synthese des $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) <sub>2</sub> - <i>g</i> -PS-Pfropfcopolymers . . . . .	147
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>155</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>160</b>
6.1	Allgemeiner Teil . . . . .	160
6.2	Monomersynthesen . . . . .	162
6.2.1	4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd ( <b>137</b> ) . . . . .	162
6.2.2	Methyl-triphenylphosphoniumiodid ( <b>144</b> ) . . . . .	163
6.2.3	4-Brom-2,5-dihexylstyrol ( <b>138</b> ) . . . . .	163
6.2.4	1,4-Dihexoxybenzol ( <b>128a</b> ) . . . . .	164
6.2.5	1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzol ( <b>129a</b> ) . . . . .	165
6.2.6	4-Brom-2,5-dihexoxybenzaldehyd ( <b>131a</b> ) . . . . .	166
6.2.7	4-Brom-2,5-dihexoxystyrol ( <b>133a</b> ) . . . . .	167
6.2.8	1,4-Di(2'-ethylhexoxy)benzol ( <b>128b</b> ) . . . . .	168
6.2.9	1,4-Dibrom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol ( <b>129b</b> ) . . . . .	169
6.2.10	4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd ( <b>131b</b> ) . . . . .	170
6.2.11	4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol ( <b>133b</b> ) . . . . .	171
6.2.12	1,4-Diiod-2,5-dihexoxybenzol ( <b>130a</b> ) . . . . .	172
6.2.13	4-Iod-2,5-dihexoxybenzaldehyd ( <b>132a</b> ) . . . . .	172
6.2.14	4-Iod-2,5-dihexoxystyrol ( <b>134a</b> ) . . . . .	173
6.2.15	( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodid ( <b>145</b> ) . . . . .	174
6.2.16	4-Iod-2,5-dihexoxy-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )-styrol ( <b>135a</b> ) . . . . .	175
6.2.17	1,4-Diiod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol ( <b>130b</b> ) . . . . .	176
6.2.18	4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd ( <b>132b</b> ) . . . . .	177
6.2.19	4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol ( <b>134b</b> ) . . . . .	178
6.2.20	4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )-styrol ( <b>135b</b> ) . . . . .	179
6.2.21	1,4-Di(3'-methylbutoxy)benzol ( <b>128d</b> ) . . . . .	180
6.2.22	1,4-Diiod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol ( <b>130d</b> ) . . . . .	181
6.2.23	4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzaldehyd ( <b>132d</b> ) . . . . .	182
6.2.24	4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)styrol ( <b>134d</b> ) . . . . .	183
6.2.25	3,7-Dimethyloctylmethansulfonat ( <b>140</b> ) . . . . .	184
6.2.26	1,4-Di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol ( <b>128c</b> ) . . . . .	185
6.2.27	1,4-Diiod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol ( <b>130c</b> ) . . . . .	186
6.2.28	4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzaldehyd ( <b>132c</b> ) . . . . .	187
6.2.29	4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)styrol ( <b>134c</b> ) . . . . .	188
6.2.30	2-Propenylboronsäure ( <b>163</b> ) . . . . .	189
6.2.31	1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzol ( <b>159</b> ) . . . . .	190
6.2.32	1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol ( <b>161</b> ) . . . . .	191
6.2.33	1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen ( <b>173</b> ) . . . . .	192
6.2.34	1,4-Bis(TMS-ethinyl)-2,5-dihexoxybenzol ( <b>167a</b> ) . . . . .	193
6.2.35	1,4-Diethinyl-2,5-dihexoxybenzol ( <b>168a</b> ) . . . . .	194
6.2.36	1,4-Bis(TMS-ethinyl)-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol ( <b>167b</b> ) . . . . .	195
6.2.37	1,4-Diethinyl-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol ( <b>168b</b> ) . . . . .	196

6.2.38	Synthese von 1,4-Bis[( <i>E</i> )-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-dihexoxybenzol ( <b>170a</b> ) . . . . .	197
6.2.39	Synthese von 1,4-Bis[( <i>E</i> )-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol ( <b>170b</b> ) . . . . .	198
6.3	Heck-Polykondensationen . . . . .	200
6.3.1	Synthese von Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinyl) ( <b>149a</b> , <b>PPV(OHex)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	200
6.3.2	Synthese von Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen-(2- <sup>13</sup> C)-vinyl] ( <b>158a</b> , <b><sup>13</sup>C-PPV(OHex)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	202
6.3.3	Synthese von Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl] ( <b>149b</b> , <b>PPV(OEH)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	204
6.3.4	Synthese von Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-(2- <sup>13</sup> C)-vinyl] ( <b>158b</b> , <b><sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	206
6.3.5	Synthese von Poly[2,5-di(3'-methylbutoxy)-1,4-phenylenvinyl] ( <b>149d</b> , <b>PPV(O<sup>i</sup>Pe)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	208
6.3.6	Synthese von Poly[2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)-1,4-phenylenvinyl] ( <b>149c</b> , <b>PPV(O<sup>i</sup>Dec)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	210
6.3.7	Synthesen von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) mit Phosphan-Katalysatorsystemen . . . . .	212
6.3.8	Synthesen von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) mit NHC-Katalysatorsystem . . . . .	213
6.3.9	Synthesen von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) mit Solvensvariation . . . . .	214
6.3.10	Syntheseversuch von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) mit Basenvariation . . . . .	214
6.3.11	Syntheseversuch von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) mit TBAB-Zusatz . . . . .	215
6.3.12	Synthese von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) mit LiCl-Zusatz . . . . .	215
6.3.13	Synthese von PPV(OHex) <sub>2</sub> ( <b>149a</b> ) unter Temperaturerhöhung . . . . .	216
6.3.14	Syntheseversuch von Poly(2,5-dihexyl-1,4-phenylenvinyl) ( <b>155</b> , <b>PPV(Hex)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	216
6.3.15	Syntheseversuch von Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen-(1-methylvinyl)] ( <b>164</b> , <b>PPMV(OHex)<sub>2</sub></b> ) . . . . .	217
6.4	Suzuki-Polykondensationen . . . . .	219
6.4.1	Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinyl) ( <b>175a</b> ) . . . . .	219
6.4.2	Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl] . . . . .	220
6.4.3	1,1-Defekthaltiges PPV-Copolymer <b>176</b> . . . . .	221
6.4.4	Trimerchromophor-PPV <b>177</b> . . . . .	222
6.5	Synthese des Poly[2,5-Di(2'-ethylhexoxy)- <i>p</i> -phenylen-(2- <sup>13</sup> C)-vinyl]- <i>graft</i> -Polystyrol ( <b>185</b> , <b><sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub>-g-PS</b> ) . . . . .	224
7	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	227
8	Größenverzeichnis . . . . .	232

# 1 Einleitung

Organische Leuchtdioden: Eine Technologie der Zukunft in der Gegenwart - ein Paradoxon?

Organische Leuchtdioden (*OLED*, engl. *organic light-emitting diode*) haben sich zu einem bedeutenden Forschungsgebiet in der Beleuchtungs- und Bildschirmtechnik entwickelt. Sie zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber Konkurrenztechnologien aus. So liegt ihr Vorteil in der Flachbildschirmtechnik vor allem in der Selbstleuchtung begründet.<sup>1-4</sup> Des weiteren zeigen OLEDs nahezu blickwinkelunabhängig einen hohen Bildkontrast und große Farbbrillanz. Auch kurze Schaltzeiten im Mikrosekundenbereich sind ein weiteres Charakteristikum. Für zukünftige Anwendungen ist unter dem Gesichtspunkt knapper Energieressourcen gerade ihre Energieeffizienz ein bedeutender Vorteil. Darüber hinaus ist im Falle von polymeren Emitttermaterialien die Verarbeitung von Lösungen mit einfachen Verfahren wie Spincoating oder Drucktechniken (z.B. *inkjet-printing*) auch im Hinblick auf großflächige Produkte anwendbar.<sup>5-7</sup> Dies eröffnet die Möglichkeit zur kostengünstigen Massenproduktion und damit zu neuen Beleuchtungs- und Bildschirmkonzepten, wie leuchtende Wände oder flexible Displays. Daher werden für den Ertrag des OLED-Markts im Jahr 2015 7,697 Mrd. US-Dollar prognostiziert.<sup>8</sup>

Doch zunächst ein Rückblick in die Vergangenheit: Die Elektrolumineszenz anorganischer Verbindungen (z.B. ZnS) ist schon lange bekannt. Durch die Erforschung der Lichtemission an Halbleitergrenzflächen von  $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$  wurde schon frühzeitig der Grundstein für die technische Anwendung anorganischer Leuchtdioden gelegt.<sup>9</sup> Schon 1952 wurde von BERNANOSE *et al.* auch bereits die Elektrolumineszenz organischer Verbindungen (Acridin-Derivate) im Film entdeckt,<sup>10</sup> doch war diesen Luminophoren die erfolgreiche Entwicklung ihrer anorganischen Analoga lange Zeit verwehrt. In den 1960er Jahren wurde die Elektrolumineszenz an Anthracen(-einkristallen) genauer untersucht und mündete schließlich 1965 in das Patent einer primitiven OLED von GURNEE/TEOSTE FERNANDEZ (*The Dow Chemical Company*).<sup>11,12</sup> Auf dem damaligen Stand der Entwicklung war jedoch eine hohe Schwellenspannung von der Größenordnung  $U = 100 \text{ V}$  mit dem Erreichen der Elektrolumineszenz verbunden, weshalb der Gedanke an eine kommerzielle Anwendung zunächst hinfällig war. In der Folgezeit konzentrierte sich die Forschung vor allem auf den Schichtaufbau für eine verbesserte Ladungsträgerinjektion. So konnten 1982 TANG *et al.* (Eastman Kodak Company) durch Realisierung eines mehrschichtigen Aufbaus und an das niedermolekulare Material angepasste Elektroden bereits Schwellenspannungen von nur noch  $U = 20 \text{ V}$  realisieren.<sup>13</sup> Fünf Jahre später, 1987, gelang ihnen durch Optimierung dieses Konzepts mit Trisoxinatoaluminium(III) ( $\text{Alq}_3$ )

der Durchbruch: Es war nun möglich Small Molecule-OLEDs (SM-OLED) bei Spannungen  $U \leq 10$  V zu betreiben.<sup>14</sup> Aufbauend auf diesem Meilenstein können heute vollfarbige Fernsehbildschirme (XEL-1, Sony Corporation) produziert werden.<sup>15</sup>

Bis in die Mitte der 1970er Jahre wurden Polymere lediglich als Isolatoren betrachtet. Die damalige Erforschung der Leitfähigkeit von Polymeren am Beispiel des dotierten Polyacetylens mündete dann aber in ein neues Verständnis dieser Materialien: Es wurde anerkannt, daß Polymere durchaus auch als *synthetic metals* ausgestaltet werden können. Für ihre grundlegenden Arbeiten wurde der Chemie-Nobelpreis 2000 an SHIRAKAWA, MACDIARMID und HEEGER verliehen.<sup>16–21</sup> Unter diesem neuen Aspekt der Kunststoffe wurde 1990 von FRIEND *et al.* die erste polymerbasierte OLED, auch PLED genannt, gebaut.<sup>22</sup> Als Leiter- u. Emittterverbindung wurde das unlösliche Poly(1,4-phenylenvinyl) (PPV) gewählt. Ein Jahr später konnte die Verarbeitung durch Verwendung des löslichen MEH-PPV durch HEEGER *et al.* wesentlich vereinfacht werden.<sup>23</sup>

Ein Nachteil der organischen Leuchtdioden ist ihre meist recht schnelle elektrische Ermüdung, d.h. die allmähliche Abnahme der Lichtemission bis hin zum kompletten Ausfall des Bauteils. So sind für wirtschaftliche Ansprüche auf Seiten hochwertiger Bauteile (z.B. Monitore) Lebensdauern von mehreren Jahren (Größenordnung  $10^4$  h) Voraussetzung. Diesbezüglich sind SM-OLEDs zwar bereits in der Gegenwart angekommen, die industrielle Serienproduktion ist möglich, aber insbesondere die Polymer-OLEDs zeigen in der Zukunft noch großen Forschungsbedarf beim chemischen wie physikalischen Ermüdungsverhalten.



## 2 Theorieteil

### 2.1 Organische Leuchtdioden - OLED

Das Funktionsprinzip organischer Leuchtdioden basiert auf Elektrolumineszenz.<sup>24</sup> Hierunter versteht man die Lichtemission von Halbleitern bzw. Isolatoren im elektrischen Feld. Dies ist auch der grundlegende Unterschied zur Photolumineszenz, bei der Emission durch vorangegangene Lichtabsorption hervorgerufen wird. Beiden Effekten liegen jedoch die gleichen elektronischen Prozesse und Zustände zugrunde, nämlich die strahlende Relaxation elektronisch angeregter Zustände. Zur weiteren Erläuterung sei zunächst der Aufbau einer OLED vorgestellt:

Organische Leuchtdioden werden als Schichtstruktur aufgebaut (s. Abb. 2.1). Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Einschichtarchitektur, d.h. es wird nur eine Leitungs- und Emitterschicht zwischen den Elektroden platziert. Beim Anlegen hinreichend hoher Spannung werden Ladungsträger aus den Elektroden in die organischen Schichten übertragen ("injiziert") und die nach Rekombination im inneren der organischen Halbleiterschicht elektronisch angeregte Zustände bilden, welche dann unter Lichtemission relaxieren können. Voraussetzung für die Auskopplung des Lichts ist weiterhin das Vorliegen mindestens einer transparenten Elektrode. Typischerweise wird hierfür die Anode gewählt und eine Schicht Indium-Zinn-Oxid (*ITO*, engl. *indium tin oxide*) auf ein Substrat, z.B. Glas oder PET, aufgebracht. Gold oder andere oxidische Verbindungen<sup>25</sup> sind als Anodenmaterial von geringerer Bedeutung. Als nächste Schicht ( $\approx 100$  nm) wird der Emitter aufgetragen. Handelt es sich um Small Molecules, so erfolgt die Beschichtung durch Aufdampfen (*PVD*, engl. *physical vapor deposition*), womit zusätzlich eine Reinigung der Verbindung verbunden ist. Alternativ kann eine Polymerlösung durch Rotationsbeschichtung (engl. *spincoating*) aufgebracht werden. Die letzte Schicht ist die Kathode, welche aus aufgedampften Metallen mit niedriger Austrittsarbeit, insbesondere Erdalkalimetallen oder Aluminium, besteht. Oft werden auch mehrere Metallschichten verwendet, um eine bessere mechanische und chemische Stabilität zu gewährleisten. Eine weitere Maßnahme zur Verhinderung chemischer Reaktionen ist die Kapselung der Schichtstruktur, um die zerstörerische Wirkung z.B. von Sauerstoff und Wasser auszuschließen.

Die beschriebene Schichtenabfolge führt zu dem in Abbildung 2.2 dargestellten Energieschema. Die Energiebarrieren  $\chi$ , d.h. die Energiedifferenzen zwischen Elektroden-Fermienergie  $E_F$  und HOMO- bzw. LUMO-Energie der Emitterverbindung, sind von grundlegender Bedeutung. Um eine niedrige Betriebsspannung zu ermöglichen, müssen die Elektrodenmaterialien dem Emitter möglichst genau angepasst werden, so daß die Barrieren klein sind. Eine Vorgehensweise hierfür ist

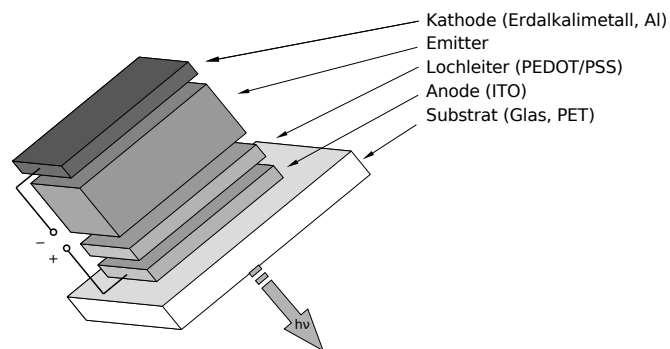


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer organischen Leuchtdiode mit Mehrschichtarchitektur.

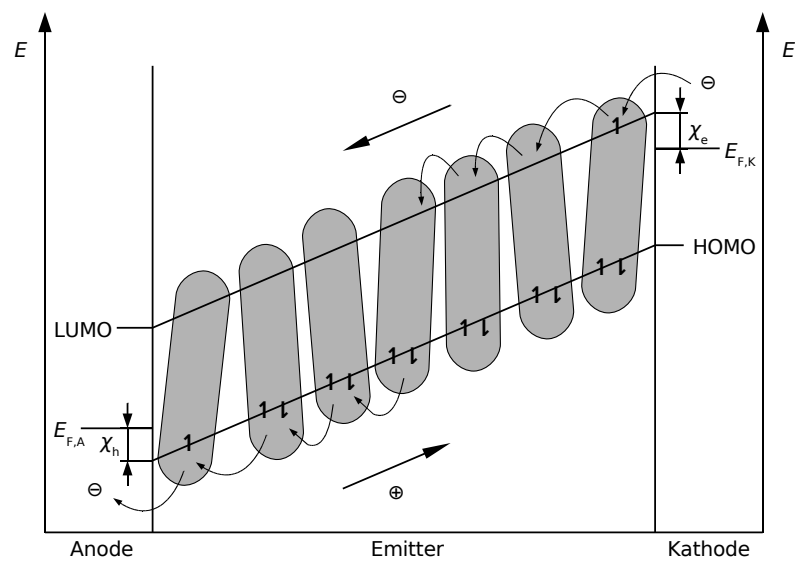


Abbildung 2.2: Energieschema einer OLED mit Einschichtarchitektur.

der Mehrschichtaufbau. Hierbei werden zusätzliche Schichten zwischen Elektroden und Emitter eingefügt, deren Energieniveaus geringere Barrierenhöhen zur Folge haben.<sup>26,27</sup> Ein klassischer Vertreter ist das Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrol-sulfonat-Blend (PEDOT/PSS), welches als Lochleiter auf die Anode aufgebracht wird.<sup>28</sup> Neben der Absenkung der Injektionsbarriere wird auch die raue Elektrodenoberfläche abgedeckt und geglättet und auf diese Weise ein homogenes elektrisches Feld im Emitter erzeugt.

Der Funktionsablauf in einer OLED basiert auf vier elementaren Prozessen:<sup>29,30</sup>

- Ladungsträgerinjektion
- Ladungstransport
- Rekombination/Excitonenbildung
- Excitonendiffusion
- Anregungsdesaktivierung

Sind wie zuvor beschrieben, die Energiebarrieren zwischen Elektroden und Leiter- bzw. Emitterschicht klein, so kann durch Anlegen einer geringen Potentialdifferenz *Ladungsträgerinjektion* erfolgen. Hierbei überträgt die Kathode Elektronen in das LUMO des Emitters. Umgekehrt werden an der Anode Elektronen aus dem HOMO des Emitters entfernt, was einer Injektion positiver Ladungen (Elektronenlöcher) entspricht. Betrachtet man diese Prozesse aus chemischer Sicht, wird der Emitter an der Anode zum Radikalkation oxidiert und kathodisch zum Radikalanion reduziert. Der im elektrischen Feld nun folgende *Ladungstransport* von Molekül zu Molekül (bzw. zwischen Polymersegmenten) im amorphen Festkörper erfolgt durch Hüpfprozesse (engl. *hopping*). Diese Prozesse sind als aufeinanderfolgende Redoxreaktionen aufzufassen. So wird ein Radikalion durch sein neutrales Nachbarmolekül, welches dabei selbst zum Radikalion reagiert, reduziert bzw. oxidiert. Treffen positive und negative Ladungen im selben Molekül aufeinander, rekombinieren sie zu einem sogenannten *Exciton*. Dies entspricht einem elektronisch angeregten Zustand des (neutralen) Moleküls. Wie die Ladungsträger kann sich auch das Exciton kurzzeitig durch die Emitterphase bewegen (*Excitonendiffusion*). Schließlich findet die *Desaktivierung* der Excitonen statt. Hierbei muß zwischen den elektronischen Multiplizitäten Singulett (S) und Triplett (T) des angeregten Zustandes unterschieden werden. Prinzipiell liegen dreiviertel aller angeregten Zustände als Triplett ( $T_1$ ) vor. Der  $S_0 \leftarrow T_1$ -Übergang durch Lichtemission ist spinverboten. Es erfolgt daher bei "normalen" organischen Molekülen überwiegend strahlungslose Desaktivierung bzw. untergeordnet Phosphoreszenz. Hingegen können angeregte Singulettzustände spinerlaubt strahlend in den Grundzustand relaxieren ( $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergang). Die hierbei emittierte Fluoreszenzstrahlung ist materialspezifisch, d.h. abhängig von der

Differenz zwischen den energetischen Lagen von HOMO und LUMO. Neben der erwünschten Lichtabstrahlung bestehen jedoch noch andere, z.T. strahlungslose Desaktivierungsmechanismen, die zu Effizienzverlusten führen. So kann ein Singulettzustand in einem Intersystem Crossing (ISC,  $S_1 \leftarrow T_1$ -Übergang) unter Spinumkehr in einen Triplettzustand umgewandelt werden und so der Fluoreszenz verloren gehen. Ebenso ist als Interne Umwandlung (IC,  $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergang) eine strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand möglich. Darüber hinaus bestehen in der Diode noch weitere interne Verlustwege. Im trivialen Fall treffen die komplementären Ladungsträger beim Durchtritt durch die organische Schicht nicht aufeinander und werden an den Gegenelektroden entladen. Dunkelstrom ist die Folge. Auch kann bei hohen elektrischen Feldern eine Dissoziation des Excitons eintreten, so daß sich die getrennten Ladungsträger erneut im elektrischen Feld bewegen. Zudem können bei starken elektrischen Feldern, wie in der Nähe der Elektroden, Metallelektronen Excitonen löschen. Und schließlich wirken Niveaus niedriger Energie (z.B. durch Verunreinigungen oder Defektstrukturen), sogenannte Fallen (engl. *trap*),<sup>31</sup> als Excitonenfänger und verhindern auf diese Weise eine fluoreszierende Relaxation. Neben den zuvor genannten internen Faktoren, die die Effizienz begrenzen, besteht zudem durch den Schichtaufbau aufgrund von Totalreflexion ein weiterer Strahlungsverlust über die seitlichen Bauteilflächen. Im günstigsten Fall erreichen OLEDs, die zusätzlich auch die Triplettzustände nutzen (Phosphoreszenz-OLEDs), daher heute erst externe Quanteneffizienzen von  $\eta = 0,1$  bis  $0,2$ .<sup>32</sup>

## 2.2 Elektrolumineszierende Materialien

Ein gemeinsames Charakteristikum organischer, elektrolumineszierender Materialien ist ihr Aufbau aus  $\pi$ -konjugierten Systemen. Sie werden daher zweckmäßigerweise nur in Small Molecules und Polymere unterteilt (s. Abb. 2.3 u. 2.4).

Unter Small Molecules versteht man Verbindungen definierter Molmasse bis zu einer Größenordnung von ungefähr  $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ . Es handelt sich zumeist um polyaromatische Systeme, beispielsweise Verbindung **3**, welche gegebenenfalls auch als Koordinationsverbindungen vorliegen. Komplexverbindungen wie Trisoxinatoaluminium(III) (**1**) oder Porphyrin-Derivate haben bei der Entwicklung von organischen Leuchtdioden eine bedeutende Rolle gespielt. Insbesondere iridiumhaltige Verbindungen, wie der homoleptische Komplex **2**, sind aufgrund ihrer Phosphoreszenz von großem Interesse.<sup>32–38</sup> Der wesentliche Vorteil der Small Molecules liegt in der Nutzung der PVD-Technik (bzw. Sublimation) zur Reinigung und Bauteilherstellung, wodurch die Erzeugung hochreiner Schichten ermöglicht wird. Jedoch besteht auch eine Kehrseite dieser Methode: Die verwendete Technik ist teuer und ungeeignet, um großflächige Dioden herzustellen, was den wirtschaftlichen und technischen Zielen der organischen Elektronik oft widerspricht. Darüberhinaus neigen die niedermolekularen Verbindungen zur Kristallisation, was sich nachteilig auf den elektrischen Betrieb und das Alterungs- wie Ermüdungsverhalten auswirkt.

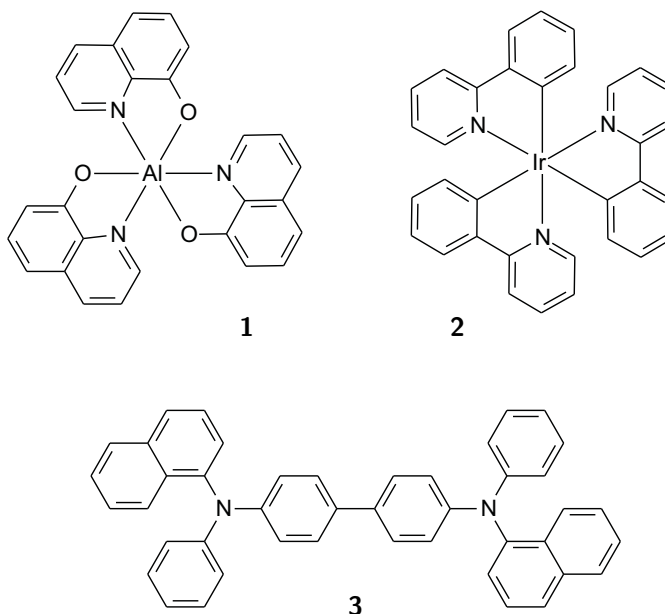


Abbildung 2.3: Vertreter der Small Molecules sind Tris(oxinato)aluminium(III) (**1**, **Alq<sub>3</sub>**, Emitter/Elektronenleiter), Tris(phenylpyridin)iridium(III) (**2**, **Ir(ppy)<sub>3</sub>**, Phosphoreszenzemitter) und *N,N'*-Di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidin (**3**, **α-NPD**, Lochleiter).

Im Gegensatz zu den meisten Small Molecules können Polymere aus Lösung ver-

arbeitet werden. Die hiermit verbundene einfache Prozesstechnik zum Schichtaufbau, wie Spincoating oder Drucken, ist preiswert und auf große Flächen anwendbar. Dahingegen sind Mehrschichtarchitekturen aufwendiger zu realisieren, da ein Anlösen bereits aufgetragener Schichten verhindert werden muß. Diese Problematik kann jedoch durch Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel (orthogonale Löslichkeit) bzw. durch photochemische Vernetzung umgangen werden. Die eigentliche Herausforderung besteht jedoch in der Reinigung bzw. strukturperfekten Synthese der Makromoleküle. Irreguläre Wiederholungseinheiten, welche als Defektstrukturen wirken, können z.B. zu einer erhöhten chemischen Reaktivität und damit beschleunigten Ermüdung unter Betriebsbedingungen führen. Darüber hinaus beeinflussen derartige Defekte auch physikalisch-chemische Eigenschaften wie Emissionsverhalten oder Morphologie. Ursachen für solche Effekte können z.B. eine Verkürzung der Konjugationslänge bzw. veränderte Molekülgestalt und intermolekulare Wechselwirkungen sein.

Wichtige polymere Emittler können in drei Kategorien eingeteilt werden: Polyarylene (**PA**), Polyarylenethinylene (**PAE**) und Polyarylenvinylene (**PAV**). Im einfachsten Fall, den Polyarylenen, basiert die Polymerstruktur ausschließlich auf aromatischen Wiederholungseinheiten. Die wichtigsten Vertreter sind die Poly-*p*-phenylene (**4**, **PPP**), Polyfluorene (**5**, **PF**), ferner die sich ableitenden Leiterpolymere (LPPP) sowie Polythiophene (**PT**) und Polypyrrole (**PPy**). Poly-*p*-phenylene zeigen aufgrund der kurzen Konjugationslänge, die durch die Verkippung der Phenyleneinheiten bedingt ist, Lichtemission im Blauen. Als Blauemitter haben auch die PF große Bedeutung erlangt.<sup>39</sup> Die hohen Fluoreszenzausbeuten sind eine weitere Eigenschaft, die ihren Stellenwert unterstreichen.

Durch Verknüpfung aromatischer Strukturelemente über C-C-Dreifachbindungen wird u.a. Poly(*p*-phenylenethinylene) (**6**, **PPE**) erhalten.<sup>40,41</sup> Die PAE-Verbindungen konnten sich bisher als Emitttermaterial jedoch nicht durchsetzen.<sup>3,4,42</sup>

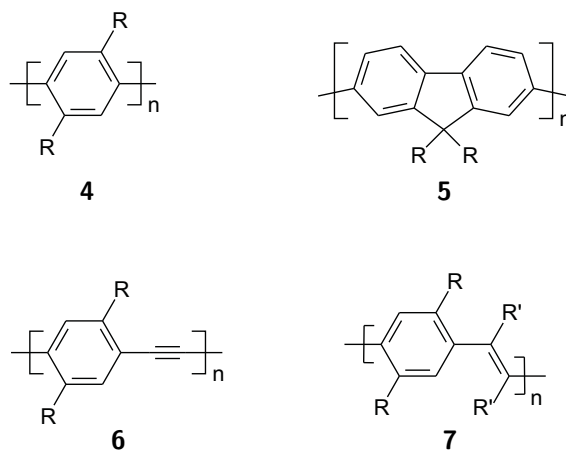


Abbildung 2.4: Exemplarische Auswahl elektrolumineszierender Polymere: Poly-*p*-phenylene (**4**, **PPP**), Polyfluorene (**5**, **PF**), Poly(*p*-phenylenethinylene) (**6**, **PPE**) und Poly(*p*-phenylenvinylene) (**7**, **PPV**).

Seit der Entdeckung der Elektrolumineszenz polymerer Verbindungen anhand von Poly(*p*-phenylenvinyl)-Derivaten **7** sind diese Verbindungen neben den Polyfluoren die am besten erforschten und meistverwendeten Emittler. Unsubstituiertes PPV (**9**) ist ein gelber, unlöslicher Feststoff, welcher bei Anregung durch sichtbares Licht grün fluoresziert. Aufgrund seiner Unlöslichkeit wurden zahlreiche Strategien entwickelt, um das Problem der Verarbeitung zu lösen (s. Kap. 2.3). Zum einen wurden Reaktionswege über lösliche Precursorpolymere realisiert (Bsp. WESSLING-Polymerisation), zum anderen wurde Seitenkettensubstitution als universelle Methode zur Löslichkeitsverbesserung eingeführt. Die Substitution des PPV stellt weiterhin ein wichtiges Instrument zur Anpassung der optischen, elektronischen und morphologischen Eigenschaften dar: Die Einführung von Resten an der Phenyleneinheit erlaubt, den HOMO-LUMO-Abstand und auf diese Weise die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts zu variieren. Wird PPV an seinen Aromaten mit Alkyl-, Aryl- oder Silyl-Substituenten versehen, so zeigt es eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenz, d.h. Emission im blaugrünen bis grünen Spektralbereich. Umgekehrt führt Substitution mit Alkoxyseitenketten zu einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzstrahlung ins Gelb bis, wie bei den bekannten Vertretern Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-*p*-phenylenvinyl) (MEH-PPV), ins Rotorange bzw. bei Poly(2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctoxy)-*p*-phenylenvinyl) (OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV) ins Rot. Eine Veränderung der Lichtemission bzw. der elektronischen Eigenschaften kann auch durch Substituenten an der Vinyleneinheit erreicht werden. Stellvertretend sind hier die 1- oder 1,2-Cyano-<sup>43–45</sup> und 1,2-Fluor-PPVs<sup>46–48</sup> zu nennen. Diese Materialgruppe ist auch wegen ihrer hohen Elektronenaffinität von Interesse, da die unsubstituierten Homologe wegen ihrer hohen LUMO-Energie schlechte elektronenleitende Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der elektronenziehenden Gruppen werden HOMO- und LUMO-Lagen abgesenkt und derart die Elektroneninjektion und -leitung erleichtert. In der Folge wird die Diodeneffizienz gesteigert oder es können Metalle mit höherer Austrittsarbeit als Kathode eingesetzt werden. Je nach der sonst noch vorhandenen Substitution, können die Emissionsfarben durch Akzeptorsubstitution bis weit ins Grün verschoben werden.

## 2.3 Metallvermittelte Poly(*p*-phenylenvinyl)-Synthesen

Neben der Hauptanwendung der Poly(*p*-phenylenvinyl)en in organischen Leuchtdioden haben sich für diese Materialien noch vielseitige andere Einsatzmöglichkeiten ergeben. Hierzu zählen primär Solarzellen,<sup>49–52</sup> ferner Laser,<sup>53–55</sup> Sensoren,<sup>56</sup> optische Speicher (RW-Medien),<sup>57</sup> piezochrome Materialien<sup>58</sup> und die Photokatalyse.<sup>59</sup> Zur Darstellung der benötigten Polymere wurden ebenfalls vielfältige Synthesewege genutzt. Neben den Precursorrouten, zu deren prominentesten Varianten die GILCH-<sup>60–64</sup> und WESSLING(-ZIMMERMAN)-Synthese<sup>65–68</sup> zählen, und den klassischen Polykondensationen wie die WITTIG-<sup>69</sup> HORNER-WADSWORTH-EMMONS-<sup>70–74</sup> SIEGRIST-<sup>75–77</sup> oder KNOEVENAGEL-Reaktion,<sup>43,44</sup> haben sich auch die metallvermittelten Routen, insbesondere die HECK-Polykondensation, etablieren können. Im weiteren soll ein Überblick über die verschiedenen Polymerisationsmethoden unter Verwendung von Metallreagenzien und -katalysatoren gegeben werden.

### 2.3.1 Dehalogenierungen

Die ersten Polymerisationen zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en unter Verwendung von Metallreagenzien in den 1960er Jahren sind Dehalogenierungen (s. Abb. 2.5). Diese wurden schon früher zur Polymerdarstellung mittels WURTZ-FITTING-Reaktion genutzt.<sup>78</sup> Um die entsprechenden Bis(dihalogenmethyl)benzole und deren Derivate zu Polymeren umzusetzen, wurden anfangs analog sehr starke Reduktionsmittel wie Natrium verwendet.<sup>79</sup> Die Reduktion ist jedoch nicht kontrollierbar, so daß die erhaltenen Polymere verschiedene Defekteinheiten aufweisen. Insbesondere die Reduktion zu gesättigten Phenylenethylen-Wiederholungseinheiten mit einem Anteil  $x \approx 0,5$ , tragen zu der unerwartet guten Löslichkeit der Polymere mit scheinbar hohen Polymerisationsgraden ( $\overline{P}_n = 70$ ; EA) bei. Erst die Verwendung milderer Reduktionsreagenzien führte zur Verbesserung der Synthesen. So kann mit Eisen- u. Zinndichlorid Perchlor-PPV **11** dargestellt werden ( $\overline{P}_n = 12$ ; VPO; hoher *Z*-Anteil!).<sup>80</sup> Ebenso konnten HOYT *et al.* Chrom(II)-Verbindungen zur Synthese von Poly(1,4-phenylen-1,2-diphenylvinyl)en einsetzen.<sup>81–83</sup> Das zunächst verwendete Chromdichlorid führt jedoch zu schwerlöslichen Polymeren. Dieser Nachteil konnte durch HÖRHOLD *et al.* gelöst werden, indem Chrom(II)-acetat als Reduktionsmittel etabliert und darüberhinaus die üblichen DMF-Lösungen durch DMF/Benzol-Gemische ersetzt wurden. Auf diese Weise kann lösliches PPV **13** ( $\overline{P}_n = 44$ ; VPO)<sup>84</sup> und seine Derivate mit unterschiedlicher Seitenkettensubstitution<sup>85–87</sup> synthetisiert werden. Da das Monomer, das Chlorid **12**, aus dem entsprechenden Keton erzeugt wird, hat die Polymerisationsmethode aufgrund der Entwicklung alternativer Synthesen wie WITTIG- und MCMURRY-Reaktion zuletzt an Bedeutung verloren.



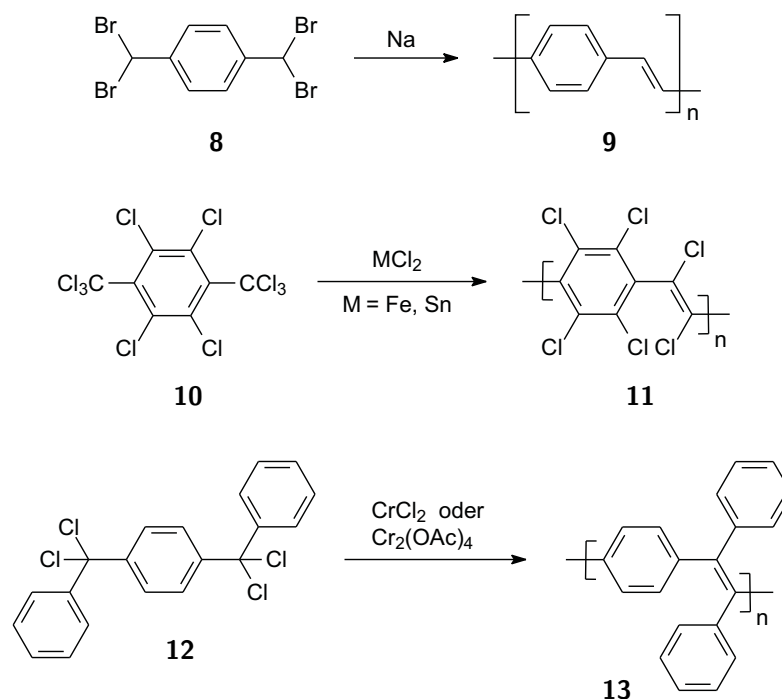


Abbildung 2.5: Dehalogenierung unterschiedlicher Monomere zu Poly(1,4-phenylenvinylene)n **9**, **11** u. **13** mit Hilfe verschiedener Reduktionsmittel.

### 2.3.2 McMurry-Polykondensation

Zur Synthese von Poly(1,4-phenylenvinylene) wurde die McMURRY-Reaktion erstmals 1980 von RAJAMARAN *et al.* angewendet,<sup>88</sup> gefolgt von der Synthese des Poly(4,4'-biphenylene-*co*-diphenylvinylene)s.<sup>89,90</sup> Bei der McMURRY-Polykondensation werden aromatische Dialdehyde mit niedervalenten Titanreagenzien, welche durch Reduktion von Titanchloriden dargestellt werden, kondensiert (s. Abb. 2.6). Da zunächst unsubstituiertes Monomer, Terephthaldialdehyd (**14a**), eingesetzt wurde, zeigte das synthetisierte PPV schlechtes Löslichkeitsverhalten und entzog sich auf diese Weise einer intensiven strukturellen Charakterisierung. Spätere Untersuchungen des Poly(1,4-phenylenvinylene)s (**15a**) zeigen ein genaueres Bild:<sup>91</sup> Mittels NMR-Endgruppenanalyse konnte ein Polymerisationsgrad von nur  $\overline{P}_n = 9$  bestimmt werden. Weiterhin besteht ein Nachteil in der starken Verunreinigung des Produktes mit Titanverbindungen, die auch durch wiederholte Reinigungsschritte nicht vollständig beseitigt werden können. Darüberhinaus stellen die Aldehydendgruppen aufgrund ihres Redoxverhaltens eine potentielle Schwachstelle im elektrischen Betrieb dar.

Ein großer Fortschritt war die Polykondensation des mit löslichen Seitenketten substituierten Monomers **14b** von REHAHN/SCHLÜTER.<sup>92</sup> Das Polymer **15b** zeigt eine monomodale Molmassenverteilung und besitzt den für McMURRY-Polykondensate bisher unerreichten Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 31$  (VPO). Allerdings zeigt NMR-Messungen einen hohen Anteil an *Z*-Wiederholungseinheiten ( $x(\text{Z}) = 0,29$ ).

Die zuvor aufgeführten Charakteristika der McMURRY-Polykondensation, wie ge-

ringier Polymerisationsgrad, unzureichende Stereospezifität sowie starke Verunreinigungen, sind die Ursache für die heute sehr seltene Anwendung dieser Syntheseroute.<sup>93,94</sup>

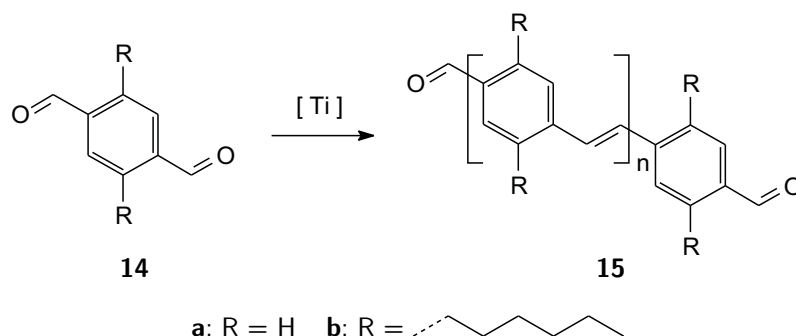


Abbildung 2.6: McMurry-Polykondensation von Terephthalaldehyden **14** an niedervalentem Titan zu Poly(1,4-phenylenvinylene) **15**.

### 2.3.3 Ringöffnende Metathesepolymerisation - ROMP

Die Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) zählt zu den lebenden Polymerisationen.<sup>95</sup> Grundsätzlich sind hiermit die Vorteile einer sehr guten Reaktionskontrolle verbunden, die exakte Molmassen, enge Polydispersitäten und definierte Endgruppen ermöglicht. Ausgehend hiervon sind vielfältige Polymerarchitekturen (z.B. Blockpolymere) realisierbar. Bei der Synthese von Poly(1,4-phenylenvinylene)en mittels ROMP können zwei unterschiedliche Strategien unterschieden werden. Zum einen die direkten Synthesen basierend auf Paracyclophandienen **17** und zum anderen indirekte Synthesen über den Umweg von Precursorpolymeren.

Die erste Polymerisationsvariante auf dem direkten Syntheseweg wurde von THORN-  
CSÁNYI *et al.* durchgeführt. Hierbei wird [2.2]Paracyclophan-1,9-dien (**17a**) mit Wolfram-Katalysatoren ringöffnend zum PPV **18a** polymerisiert (s. Abb.2.7). Anfängliche Probleme mit der heterogenen Reaktionsführung und schlechte Ausbeuten mit dem  $WCl_6/AlEt_2Cl$ -System konnten durch die Einführung des definierten Wolframkomplexes  $[W(=CHAr')(=NAr)[OC(CH_3)(CF_3)_2]_2(THF)]$  ( $Ar = 2,6-(Me)_2C_6H_3$ ,  $Ar' = o-MeOC_6H_4$ ) **16** überwunden werden. Das unsubstituierte Produkt, PPV **18a**, fällt als gelbes, unlösliches Pulver an, weshalb nur eine infrarotspektroskopische Charakterisierung erfolgen konnte. Diese beweist die Existenz von *E*- und *Z*-konfigurierten Vinyleneinheiten. Eine exakte strukturelle Analyse erfolgte durch die Arbeit von TURNER *et al.*<sup>96-98</sup> Der Einsatz von substituiertem Monomer **17b** und dem GRUBBS-Katalysator zweiter Generation ermöglicht die Synthese von löslichem PPV **18b**. Das Polymer zeigt eine Zick-Zackstruktur, hervorgerufen durch strenge Alternanz zwischen *E*- und *Z*-Verknüpfungen. Darüber hinaus kann durch Erhöhung des Monomer/Katalysator-Verhältnisses ein hoher Polymerisationsgrad bis zu  $\bar{P}_n = 30$  (GPC) bei geringer Polydispersität ( $D = 1,2$ ) erreicht werden. Die Zudosierung weiteren Monomers führt zu keiner Erhöhung der Polydispersität.

Der lebende Charakter der Polymerisation und die damit verbundene Kontrolle des Produktes ermöglicht Synthesen sogar von konjugierten Blockcopolymeren.<sup>99,100</sup>

Neben der Einführung von Seitenketten wurde auch der Weg der Copolymerisation mit Cycloalkenen zur Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens verfolgt.<sup>101–104</sup> Hierbei muß darauf hingewiesen werden, daß bei der Copolymerisation von Paracyclophandien **17a** mit Cycloocten **19** im Polymer **20** fast ausschließlich isolierte *p*-Phenylenvinyleneinheiten **20a**, welche durch doppelte Ringöffnung des Monomers entstehen, eingebaut werden (s. Abb. 2.8).

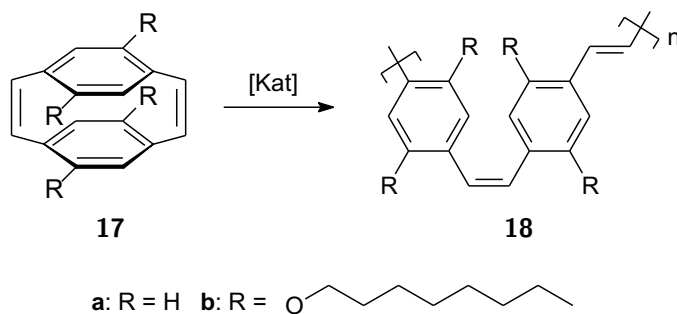


Abbildung 2.7: Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Paracyclophandien **17** zu Poly(1,4-phenylenvinylene) **18** mit streng alternierend *E*-/*Z*-konfigurierten Vinyleneinheiten.

Alternative Wege zur direkten ringöffnenden Metathesepolymerisation von Paracyclophandien wurden von GRUBBS *et al.* und BAZAN *et al.* entwickelt. Obgleich im Detail Unterschiede bestehen, liegt beiden Synthesen ein gemeinsames Konzept zu Grunde: Die Bildung eines nichtkonjugierten Precursorpolymers und die darauffolgende Herstellung der vollständigen Konjugation.

Ungesättigte, bicyclische Ringsysteme sind als Monomere aufgrund ihrer durch die Ringspannung hohen Reaktivität eine etablierte Wahl bei der ROMP. GRUBBS wendete diesen Sachverhalt auf die Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylene) an und synthetisierte das Bicyclo[2.2.2]octa-5,8-dien-Derivat **21**.<sup>105</sup> Monomer **21** läßt sich bei moderaten Temperaturen mit  $[\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{NAr})[\text{OC}(\text{Me})(\text{CF}_3)_2]_2]$  ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) (**22**) leicht zum nichtkonjugierten Polymer **23** ringöffnend polymerisieren (s. Abb. 2.9). Der Precursor **23** zeichnet sich durch einen hohen Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 250$  (GPC) und eine geringe Polydispersität  $D = 1,3$  aus, zeigt jedoch ausgeprägte *E*/*Z*-Isomerie. Die anschließende thermische Eliminierung führt zur Ausbildung des durchkonjugierten Systems, dem Poly(*p*-phenylenvinylene)(**9**). Hierbei findet Isomerisierung statt, so daß das Polymer nunmehr *E*-verknüpft ist. In der thermischen Behandlung bei 300 °C liegt jedoch ein Nachteil dieser Synthese begründet: Zum einen wird die Auswahl des Substitutionsmusters eingeschränkt, zum anderen bilden sich bei niedrigeren Temperaturen cyclische Carbonate, die als Fehlstelle zur Konjugationsunterbrechung führen. Als Katalysator verwendete, hochsiedenden Amine führen zwar zu einer Temperatursenkung bei der Eliminierung, bleiben aber im Polymerfilm zurück und verunreinigen diesen. Eine Weiterentwick-

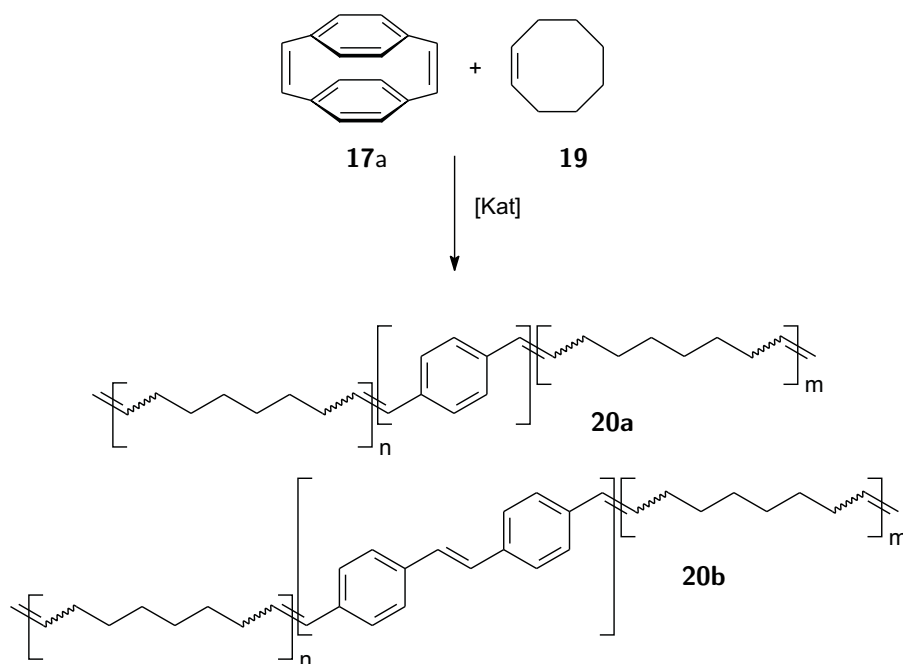


Abbildung 2.8: Copolymerisation von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien (**17a**) und Cycloocten (**19**) durch ROMP zur Verbesserung der Löslichkeit. Hierbei wird überwiegend Copolymer **20a** durch doppelte Ringöffnung von **17a** gebildet.

lung ist die Polymerisation des Barrelen-Derivates **24**.<sup>106,107</sup> Das sich ableitende Precursorpolymer **25** ( $\overline{P}_n = 130$  u.  $D = 1,2$ ; GPC) kann die Vorteile der Syntheseroute zu **9** beibehalten. Zudem werden Nachteile vermieden, indem die Aromatisierung zum Poly(*p*-phenylenvinyl)en(**26**) durch Oxidation der früheren Brückenkopf-atome mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) erfolgt.

BAZAN *et al.* entwickelte eine Poly(*p*-phenylenvinyl)en-Synthese ausgehend von 9-[(*tert.*-Butyldimethylsilyl)oxy][2.2]paracyclophan-1-en (**27**), wobei dieses mit Katalysator **22** ringöffnend zum Precursor **28** polymerisiert und anschließend durch Eliminierung zum Poly(*p*-phenylenvinyl)en(**9**) ( $\overline{P}_n = 156$  u.  $D = 1,1$ ; GPC) umgesetzt wird (s. Abb.2.10).<sup>108,109</sup> Das Zwischenprodukt **28** wird in überwiegend *Z*-isomerer Form ( $x = 0,98$ ) und gleichen Anteilen an Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Verknüpfung erhalten. Nachfolgend wird thermisch (190 °C, HCl-Atmosphäre) oder durch eine Reaktionssequenz von Entschützen und Eliminieren unter milden Bedingungen aromatisiert und so das *E*-isomere Poly(*p*-phenylenvinyl)en(**9**) gebildet. Außerdem ermöglicht der lebende Charakter der ROMP auch die Synthese von Blockpolymeren wie PPV-*b*-Poly(NBE).<sup>110,111</sup>

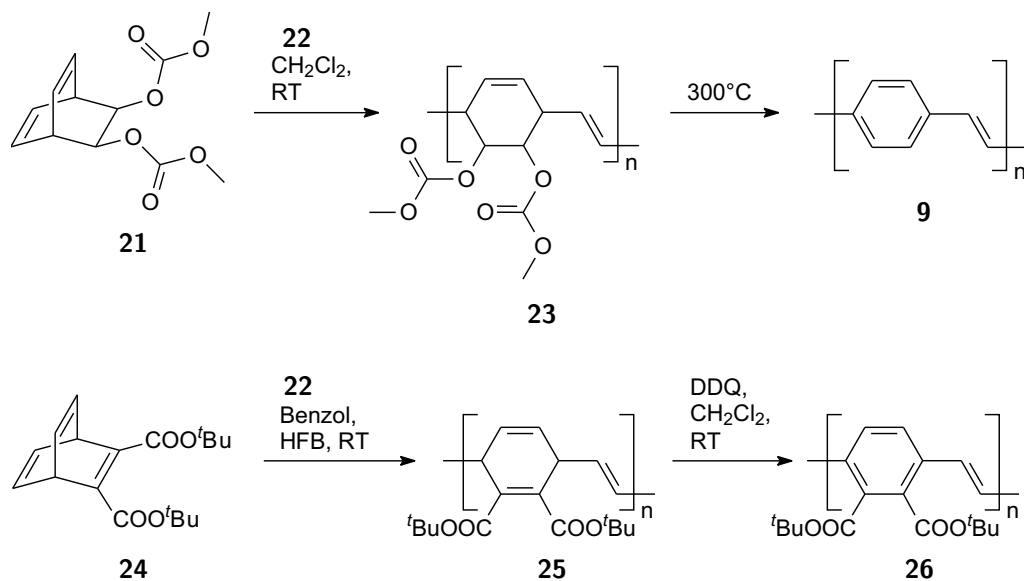


Abbildung 2.9: Indirekte Poly(*p*-phenylenvinyl)-Synthesen durch Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Bicyclen zu Precursorpolymeren und darauffolgende Aromatisierung durch thermische Eliminierung oder Oxidationsmittel nach GRUBBS.

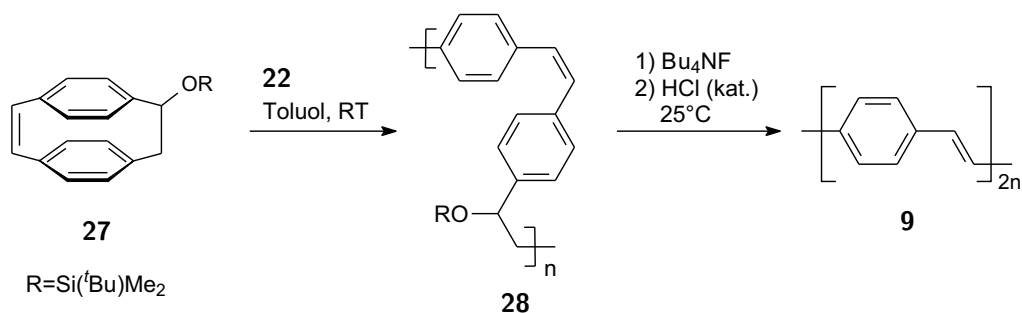


Abbildung 2.10: Indirekte Poly(*p*-phenylenvinyl)-Synthese durch Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Paracyclophanen **27** zum Precursorpolymer und darauffolgende Aromatisierung durch Eliminierung nach BAZAN.

### 2.3.4 Acyclische Dienmetathese - ADMET

Neben der Ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) ist die Acyclische Dienmetathese (ADMET) eine weitere Möglichkeit, mit ungesättigten Monomeren konjugierte Systeme aufzubauen.<sup>112</sup> Sie unterscheidet sich von dieser jedoch grundlegend: die ADMET ist eine Polykondensation, die einem Gleichgewicht unterliegt. Dahingegen handelt es sich bei der ROMP um eine im Sinne einer Kettenreaktion verlaufende Polymerisation.

In der ADMET werden zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en **31** 1,4-Divinylbenzole **29** (DVB) mit Hilfe von Metathesekatalysatoren wie **16** oder **22** unter Abspaltung von Ethen (**30**) umgesetzt (s. Abb. 2.11). Die Reaktion kann leicht durch Aldehyde oder Vinylether abgebrochen werden, wodurch definierte ungesättigte Endgruppen erhalten werden. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der ROMP liegt in den synthetisch leicht zugänglichen Monomeren. Allerdings setzt die Reaktion als Polykondensation eine besonders hohe Reinheit der Ausgangsverbindungen voraus und erfordert als Gleichgewichtsreaktion eine Verschiebung desselben zu den Produkten, um hohe Polymerisationsgrade zu erreichen.<sup>113</sup>

Erste Versuche zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en (**9**) durch Polymerisation von 1,4-Di(1-propenyl)benzol wurden von WAGENER *et al.* durchgeführt. Es konnten jedoch nur Dimere und vereinzelt Trimere isoliert werden.<sup>114</sup> Bessere Resultate ( $\overline{P}_n = 12$ ; NMR) gelangen wenige Jahre später THORN-CSÁNYI *et al.* durch Reaktion des 1,4-Divinylbenzols (**29**) in Gegenwart von **16** (s. Tab. 2.1, Pos.1).<sup>115</sup> Um die Löslichkeit der Polymere zu verbessern, wurden in späteren Arbeiten ausschließlich seitenkettensubstituierte Monomere verwendet.<sup>116–128</sup> Alle hierbei synthetisierten Polymere zeigen *all-E*-Konfiguration.

Es zeigt sich, daß unterschiedliche unverzweigte Alkylsubstituenten selbst bei Verwendung verschiedener Katalysatoren (SCHROCK-, GRUBBS-II-, GRUBBS-HOVEYDA-Systeme) ähnliche unbefriedigende Polymerisationsgrade ergeben. Verzweigte Seitenketten (hier 2-Ethylhexyl-Reste) bewirken bei Verwendung aktiverer Katalysatoren hingegen höhere Polymerisationsgrade.<sup>116,117,119</sup> Ausgenommen von diesen Trends ist der GRUBBS-I-Katalysator, der durchweg schlechte Ergebnisse zeigt.<sup>119,124</sup>

Jedoch konnte PLENIO *et al.* durch Optimierung der Reaktionsbedingungen den Polymerisationsgrad um eine Größenordnung ( $\overline{P}_n = 330$  u.  $D = 3,1$ ; GPC; s. Tab. 2.1, Pos.12) steigern. Im Mittelpunkt steht hierbei die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln (Chloraromaten), wodurch ein kontinuierliches Entfernen des entstehenden Ethens trotz erhöhter Reaktionstemperaturen möglich ist. Ein ganz anderes Bild zeigt sich bei der Polymerisation der technisch bedeutenderen, alkoxysubstituierten Divinylbenzolen. Hier wird die Toleranzgrenze der Katalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen aufgezeigt: Nahezu unabhängig vom konkreten Substituenten und den Reaktionsbedingungen wird ein Polymerisationsgrad von lediglich  $\overline{P}_n \approx 11$  erreicht. Dieser Einbruch der Katalysatorperformance wird auf den Lewis-basischen *ortho*-Alkoxysubstituenten zurückgeführt (negativer Nachbargruppeneffekt<sup>129</sup>).<sup>122,127</sup> Durch die Koordination des Sauerstoffatoms an das Metallzentrum kommt es zur Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatringes, der den aktiven

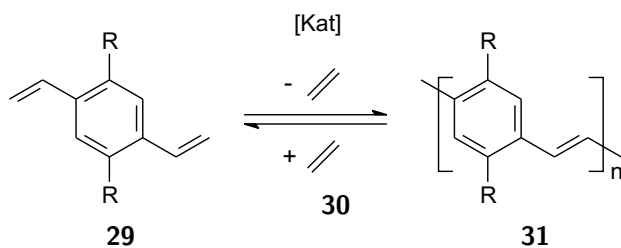


Abbildung 2.11: Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylen)en durch Acyclische Dienmetathese (ADMET) von Divinylbenzolen **29** unter Abspaltung von Ethen. Die Polymere **31** liegen in *all-E*-Konfiguration vor. Die Seitenkettensubstitution R kann der Tabelle 2.1 entnommen werden.

Tabelle 2.1: Einfluß von Katalysatoren und Substituenten auf die mittlere Molmasse bei der Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylen)-Derivaten mittels Acyclischer Dienmetathese (ADMET, s. Abb. 2.11). G-II: Grubbs-II-Katalysator; GH-II: Grubbs-Hoveyda-II-Katalysator; S: [Mo(=CHCMe<sub>2</sub>Ph)(=NAr)(O<sup>*t*</sup>Bu)<sub>2</sub>] mit (Ar = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

Pos.	R	Kat.	DVB/Kat	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$ ( $\overline{P}_n$ )	<i>D</i>	Methode
1	H	<b>16</b>	100	(12)	-	NMR <sup>115</sup>
2	Butyl-	<b>22</b>	50	(8)	-	GPC <sup>117</sup>
3	Heptyl-	<b>22</b>	62	3,4 (12)	1,1	GPC <sup>116</sup>
4	Decyl-	<b>22</b>	50	(11)	-	GPC <sup>117</sup>
5	Cyclohexyl-	<b>22</b>	50	(2)	-	GPC <sup>117</sup>
6	Octyl-	S	30	3,3 (10)	1,2	GPC <sup>119</sup>
7	2-Ethylhexyl-	S	30	2,8 (9)	1,1	GPC <sup>119</sup>
8	Octyl-	G-II	60	3,7 (11)	1,1	GPC <sup>119</sup>
9	2-Ethylhexyl-	G-II	60	10,7 (33)	1,9	GPC <sup>119</sup>
10	Octyl-	GH-II	120	4,4 (14)	1,1	GPC <sup>119</sup>
11	2-Ethylhexyl-	GH-II	120	36,3 (111)	2,0	GPC <sup>119</sup>
12	2-Ethylhexyl-	G-II	100	107,3 (330)	3,1	GPC <sup>120,121</sup>
13	Propoxy-	G-II	300	1,1 (5)	1,9	GPC <sup>125</sup>
14	Propoxy-	G-II	30	2,2 (10)	-	NMR <sup>126</sup>
15	Propoxy-	GH-II	30	2,8 (13)	-	NMR <sup>126</sup>
16	Heptoxy-	<b>22</b>	44	(4)	-	NMR <sup>122</sup>
17	2-Ethylhexoxy	GH-II	100	3,9 (11)	2,6	GPC <sup>120</sup>
18	Decoxy-	G-II	40	3,9 (10)	1,8	GPC <sup>124</sup>

Komplex stabilisiert und so die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt.<sup>128</sup>

### 2.3.5 Stille-Polykondensation

Eine frühe Anwendung der STILLE-Polykondensation zur Synthese von konjugierten Polymeren erstreckt sich auf die Darstellung von Poly(1,4-phenylenethinylen)en (PPE).<sup>130,131</sup> Wenig später wurden erste Poly(hetarylvinyl)en synthetisiert. MUSCO *et al.* und BOLOGNESI *et al.* machten einen Anfang (s. Abb. 2.12), basierend auf dem elektronenreichen Aromaten Thiophen, mit der Darstellung von substituierten Poly(thiophenvinyl)en (**34**, **PTV**). Die Reaktion wird hierbei als AA-BB-Polykondensation der Diiodthiophene **32** und des Bis(tributylstannyl)ethens (**33**) durchgeführt, wobei Polymerisationsgrade von  $\overline{P}_n = 13$  (GPC) für **34a** bzw.  $\overline{P}_n = 22$  (GPC) für **34b** erreicht wurden.<sup>132–134</sup>

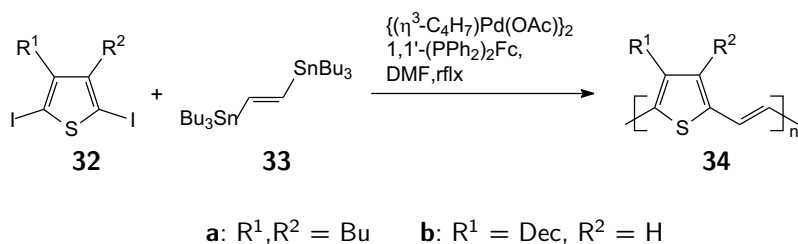


Abbildung 2.12: Die Darstellung von Poly(thiophenvinyl)en **34** (**PTV**) ist die erste Anwendung der STILLE-Polykondensation zur Synthese von Poly(arylenvinyl)en-Systemen.

Die Synthese des Poly(2,5-pyridylvinyl)en (**36**, **PPyV**) ist ein sehr gutes Beispiel für die sich mit der Anwendung von palladiumkatalysierten Polykondensationen eröffnenden Möglichkeiten. Das Interesse gilt PPyV als Vorstufe zu Poly(methylpyridiniumvinyl)en, welches isoelektronisch zu Poly(*p*-phenylvinyl)en ist und aufgrund der unsymmetrischen Wiederholungseinheit Isomere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) ausbildet. Durch Anwendung verschiedener Monomere und Syntheserouten kann PPyV isomerenrein als head-tail-(HT)- oder head-head-(HH)-Polymer und als statistisches (R-)Polymer synthetisiert werden (s. Abb. 2.13).<sup>135–139</sup> Ausgehend vom elektronenarmen Pyridin, werden im Vergleich zum PTV wie erwartet höhere Polymerisationsgrade (**36a**:  $\overline{P}_n = 60$ ; GPC) erreicht.<sup>137,138</sup>

Im Gegensatz zur Synthese des PPyV stellen die Polykondensationen zu Poly(*p*-phenylvinyl)en-Derivaten (s. Abb. 2.14), und insbesondere zu den alkoxy-substituierten Vertretern, einen höheren Anspruch an das Reaktionssystem. Dies ist anhand des Polymerisationsgrades in der Tab. 2.2 zu erkennen. YU *et al.* haben den Einfluß von Reaktionsbedingungen eingehend untersucht.<sup>140</sup> Es werden jedoch hauptsächlich klassische Katalysatorsysteme basierend auf  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  oder  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  eingesetzt. In aktuelleren Arbeiten werden auch Kupferverbindungen als Cokatalysatoren verwendet.<sup>47,141</sup> Den Polykondensaten sind die nachfolgenden Eigenschaften gemeinsam:



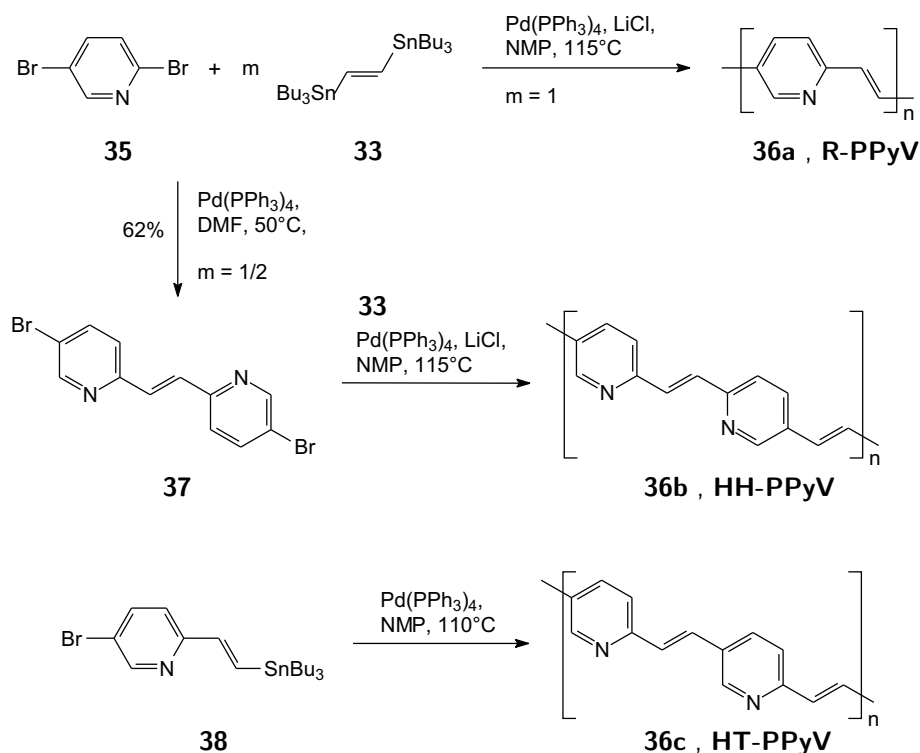


Abbildung 2.13: STILLE-Polykondensation zur Synthese von Poly(pyridylvinylene) (**36**, **PPyV**). Durch Einsatz unterschiedlicher Monomere bzw. Reaktionsrouten können isomerenreine Polymere (HT- oder HH-Verknüpfung) und statistisches Polymer (R-PPyV) synthetisiert werden, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit) unterscheiden.

- Geringer Polymerisationsgrad, d.h.  $\overline{P}_n \approx 10$ . Ausnahmen bilden die PPVs **40** mit Methoxy-/Octoxy-Seitenketten (s. Tab. 2.2, Pos.10) oder elektronenziehenden Cyano-Ringsubstituenten (s. Tab. 2.2, Pos.14).
- NMR- u. infrarotspektroskopische Messungen zeigen *all-E*-Konfiguration der Wiederholungseinheiten.
- Neben der reduktiven Dehalogenierung trägt die Destannylierung wesentlich zur Ausbildung von unsubstituierten Kettenenden bei und ist eine Erklärung für die geringen Polymerisationsgrade. Der restliche Anteil an Stannylendgruppen ist jedoch analytisch nachweisbar<sup>134,142–144</sup> und stellt im Hinblick auf das Verhalten im elektrischen Betrieb bzw. die optischen Eigenschaften einen kritisch zu bewertenden Sachverhalt dar.
- Wie für palladiumkatalysierte Polykondensationen üblich, verbleiben Katalysatorreste im Polymer<sup>145</sup>

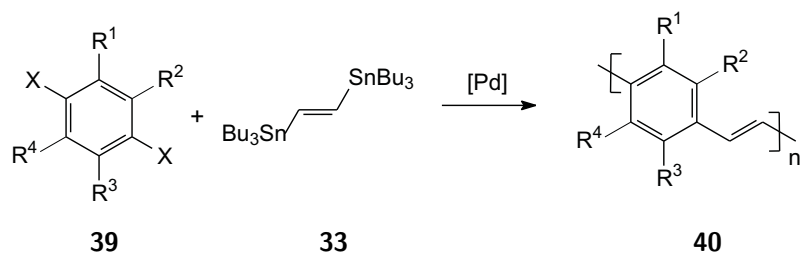


Abbildung 2.14: STILLE-Polykondensation von Dihalogeniden **39** mit 1,2-Bis(tributyl)stannylethen (**33**) zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylene). Die Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> u. X können der Tabelle 2.2 entnommen werden.

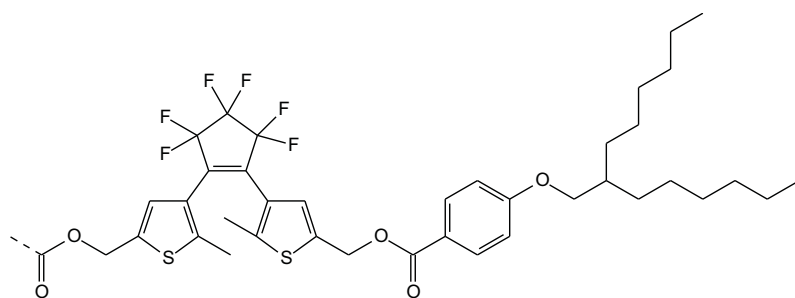


Abbildung 2.15: Flüssigkristalliner Rest R<sup>3</sup> des Monomers **39** bei der STILLE-Polykondensation (s. Tab. 2.2, Pos. 15).

Die STILLE-Polykondensation bei der Darstellung fluorsubstituierter Poly(*p*-phenylenvinylene) Bedeutung erlangt. Fluor bewirkt durch seine hohe Elektronegativität ein verbessertes Elektronenakzeptorverhalten des Polymers (Elektronenleiter, n-Halbleiter) und steht damit ganz im Gegensatz zum nichtfluorierten PPV (Lochleiter, p-Halbleiter). Durch Fluorierung des konjugierten Polymers können die HOMO- u. LUMO-Energien verändert und so die Energiebarrieren der Materialien im elektronischen Bauteil angepasst werden. Die wichtigsten Substitutionspositionen sind die Phenylene- und die Vinyleneinheiten.<sup>153,154</sup> NASO *et al.* konnte erstmals das Poly(2,3,5,6-tetrafluor-1,4-phenylenvinylene) (**43**, **PTFPV**), welches über alternative Reaktionen als Homopolymer nicht zugänglich war, synthetisieren (s. Abb. 2.16).<sup>144</sup> Aufgrund der Unlöslichkeit des Polymers in üblichen organischen Lösungsmitteln, mußte der Polymerisationsgrad mit MALDI-TOF-MS auf  $\overline{P}_n \approx 10$  und  $D > 1,4$  geschätzt werden. Das ringsubstituierte Derivat konnte die Erwartungen bezüglich seiner optoelektronischen Eigenschaften jedoch nicht erfüllen. Es zeigt im grünen Bereich Elektrolumineszenz nur bei mehrschichtigem Aufbau unter Verwendung einer zusätzlichen Lochleiterschicht. Hingegen sind die sich von PTFPV ableitenden Copolymere **44** (**Poly(TFPVcoDOPV)**) als push-pull-Systeme mit ihren nichtlinear-optischen Eigenschaften von Interesse.<sup>141,155</sup> Eine besondere Rolle spielt die Fluorsubstitution an der Vinyleneinheit des PPV. Durch Verwendung von *E*-1,2-Bis(tributylstannyl)-1,2-difluorethen (**46**) als Zinnreagenz bei der Polykon-

Tabelle 2.2: Einfluß von Katalysatoren und Substituenten auf die mittlere Molmasse bei der Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)-Derivaten mittels STILLE-Polykondensation (s. Abb. 2.14).

Pos.	R <sup>2</sup> , R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup> , R <sup>3</sup>	X	Kat.	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$ ( $\overline{P}_n$ )	<i>D</i>	Literatur
1	H	Octyl-	I	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,2 (13)	2,8	140
2	H	Octyl-	OTf	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,9 (6)	3,7	140
3	H	Octyl-	Br	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,9 (12)	2,1	140
4	H	Pentoxy-	I	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,5 (9)	1,5	146,147
5	H	2-Methylbutoxy-	I	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,3 (8)	1,4	142,147
6	H	Octoxy-	I	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,3 (9)	1,5	141
7	H	Octoxy-	I	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6 (7)	1,9	140
8	H	Octoxy-	OTf	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,2 (9)	1,5	140
9	H	Octoxy-	Br	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,8 (5)	1,2	140
10	H	Octoxy-, Methoxy-	Br	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	4,9 (19)	2,5	148
11	H	R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> ; -O(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> O-	I	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,2 (7)	1,4	142,147,149
12	H	R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> ; -(OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> O-	I	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1,3 (5)	1,4	142,147,149
13	H	<sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> SiO-	I	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,0 (6)	1,3	143,147,150
14	CN	Octoxy-	Br	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	10,3 (25)	1,5	151
15	H	R <sup>1</sup> =H, R <sup>3</sup> s. Abb. 2.15	Br	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> /P(2-fur) <sub>3</sub>	13,0 (14)	2,7	152

condensation mit Dihalogenaromaten **45** werden Poly(1,4-phenylen-1,2-difluorvinyl)ene (**47**, **PPDFV**) erhalten (s. Abb. 2.17).<sup>47,48</sup> Die durch die Fluorsubstituenten erhöhte Reaktivität des Stannans führt zu Polymerisationsgraden (**47b**:  $\overline{P}_n = 94$ ;  $D = 1,7$ ; GPC), die für STILLE-Polykondensate bisher unerreicht sind. Weiterhin weist die polymere Verbindung eine sehr starke Blauverschiebung der Photolumineszenz im Film  $\lambda(\text{PL}) = 458 \text{ nm}$  und der Elektrolumineszenz  $\lambda(\text{EL}) = 504 \text{ nm}$  (Blaugrün) auf. Dieser Effekt ist auf mit der sterischen Abstoßung zwischen Fluoratomen und den Substituenten der Phenyleneinheit zu erklären. Auf diese Weise wird eine Planarisierung des Makromoleküls verhindert und so die Konjugationslänge verkürzt.

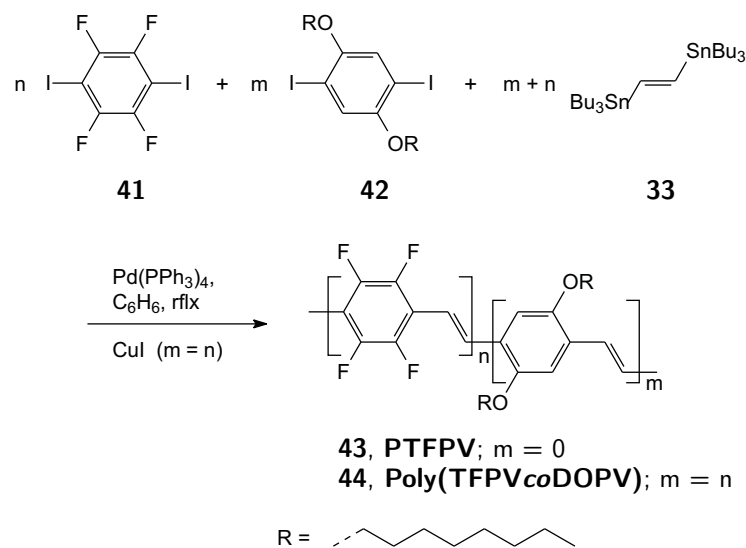


Abbildung 2.16: Die STILLE-Polykondensate Poly(2,3,5,6-tetrafluor-1,4-phenylen-vinylene) (PTFPV) und das sich ableitende Copolymer **44** zeigen nichtlinear-optische Eigenschaften.

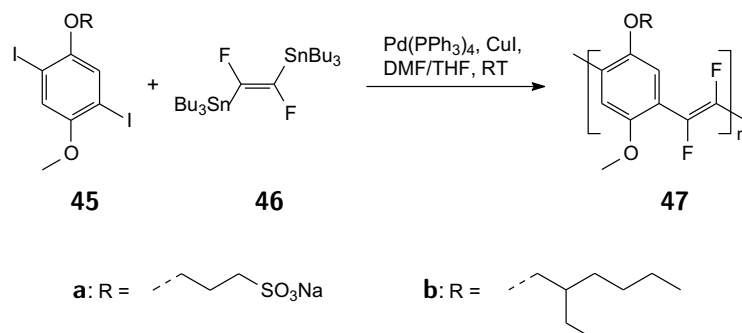


Abbildung 2.17: Durch STILLE-Polykondensation von *E*-1,2-Bis(tributylstannyl)-1,2-difluorethen (**46**) mit Diiodiden **45** werden Poly(1,4-phenylen-difluorvinylene) (PPDFV) mit hohen Polymerisationsgraden erhalten.

### 2.3.6 Suzuki-Polykondensation

Die erste Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylen) mittels SUZUKI-Polykondensation gelang 1997 HEITZ *et al.* (s. Abb. 2.18).<sup>156–158</sup> Im Unterschied zu späteren Reaktionen sind die Phenylen- und Vinyleneinheiten in den Monomeren getrennt, d.h. es reagiert die Phenylendiboronsäure **48** (Arylmetall) mit dem (*E*)-1,2-Dibromethen (**49**) (Alkenylhalogenid) zum Poly(*p*-phenylenvinylen) **50**. Durch Verwendung von Silberoxid als Base kann die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt werden, aber unlösliche Fraktionen werden massiv durch Silberbromid verunreinigt. So wird mit dieser Reaktionsführung für 2-Ethylhexoxy-substituiertes PPV **50b** ein Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 34$  ( $\overline{N}_r = 69$ ) und eine Polydispersität  $D = 4,7$  (GPC) erhalten. NMR-Strukturuntersuchungen der Polymere zeigen die Existenz von Biphenyldefekten ( $x \approx 0,03$ ), welche teilweise auf die Reduktion des eingesetzten  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$  zum  $\text{Pd}^0$ -Katalysator zurückzuführen sind. Ebenso können Bromvinylendgruppen nachgewiesen werden. Die Reaktionsbedingungen wurden in der Folge zur Synthese von Poly(fluorenvinylen-*co*-phenylenvinylen) **53** aus Dibromid **51a** und Fluorendiboronsäureester **52** ( $\overline{P}_n = 20$ ;  $\overline{N}_r = 40$ ;  $D = 2,1$ ; GPC) leicht abgeändert (s. Abb. 2.19).<sup>159</sup> Unter anderem wurde  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  als Präkatalysator eingesetzt. Neben den Bromvinylendgruppen sind beim Copolymer **53** auch ein dominierender Anteil an Boronsäureesterfunktionen zu identifizieren.

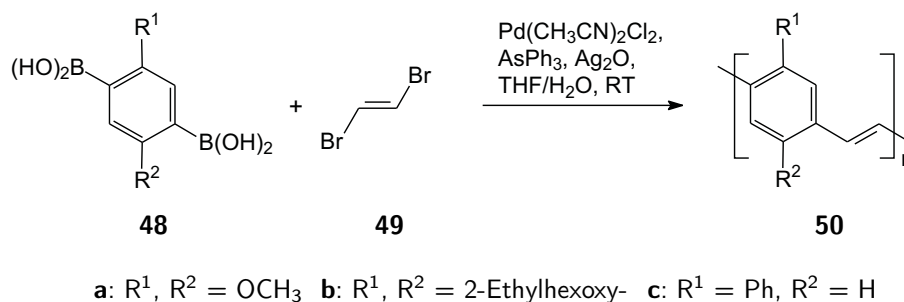


Abbildung 2.18: Die SUZUKI-Polykondensation zu Poly(*p*-phenylenvinylen)en **50** gelang erstmals HEITZ *et al.* durch Reaktion von Phenylendiboronsäuren **48** mit *E*-1,2-Dibromethen (**49**).

Genauere Untersuchungen zur SUZUKI-Polykondensation zu Poly(*p*-phenylenvinylen)en wurden von KATAYAMA/OZAWA *et al.* durchgeführt.<sup>160,161</sup> Anhand einer Modellreaktion konnte gezeigt werden, daß die ursprüngliche Monomerkombination Alkenylhalogenid/Arylmetall geringfügig höhere Ausbeuten (100%) bietet. Auch kann der Biphenyldefektgehalt des Polymers durch die Parameter Base und Lösungsmittel beeinflusst werden. Es hat sich die Verwendung von Kaliumphosphat oder Kaliumhydroxid bzw. Tetrahydrofuran oder Toluol bewährt. Ebenso zeigt der Einsatz von Wasser oder Phasentransferkatalysator (Tetrabutylammoniumbromid) positive Auswirkungen auf den Polymerisationsgrad. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen konnten *Z,Z*-isomerenreine Poly(*p*-phenylenvinylen)e **55** ( $x(\text{Z}, \text{Z}) = 0,99$ ;  $\overline{P}_{n,\text{max}} = 20$  bzw.  $\overline{N}_r = 40$ ;  $D = 3,7$ ; GPC) synthetisiert werden (s. Abb. 2.20). Als

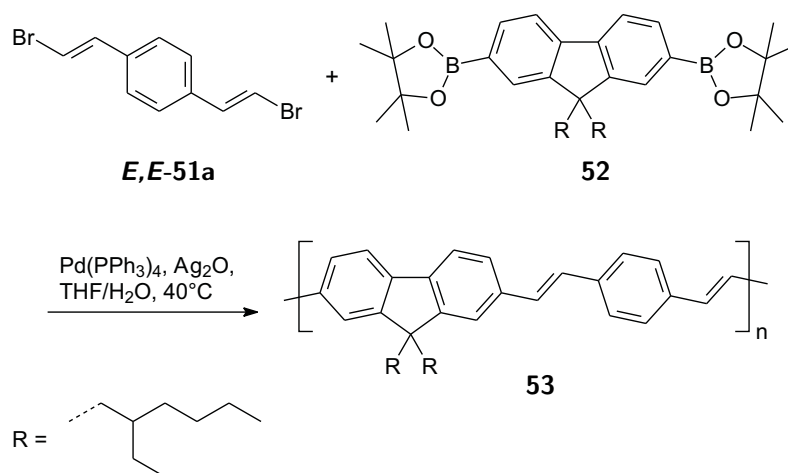


Abbildung 2.19: SUZUKI-Polykondensation von Poly(2,7-fluorenvinylen-*co*-1,4-phenylenvinylene).

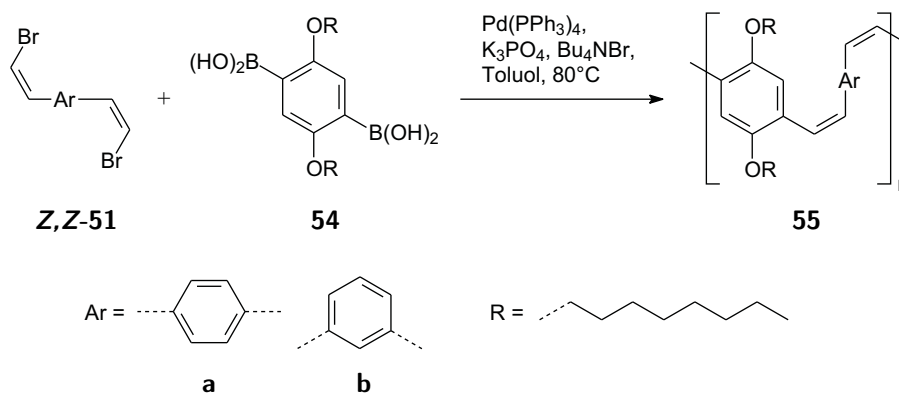


Abbildung 2.20: SUZUKI-Polykondensation zur Synthese von *Z,Z*-Poly(*p*-phenylenevinylene)en **55**. Das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der *E,E*- u. *Z,Z*-Isomere kann zur Mikrostrukturierung genutzt werden.

Endgruppen können mittels MALDI-TOF-MS neben den üblichen Bromvinylfunktionalitäten auch Wasserstoffreste nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen der Polymere zeigen, daß die Photoisomerisierung der *Z,Z*-Verbindung in die *E,E*-Form vollständig verläuft. Darüber hinaus haben die Polymere **55** eine wesentlich höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln als die komplementären *E,E*-Isomere. Dieses Löslichkeitsverhalten kann zur Mikrostrukturierung genutzt werden: Das *Z,Z*-Isomer wird durch Spincoating auf ein Substrat aufgebracht und mittels Belichtung durch eine Fotomaske in das unlöslichere *E,E*-Isomer überführt. Die nichtbelichteten Bereiche können anschließend mit Lösungsmittel gewaschen werden.

Eine speziellere Anwendung der SUZUKI-Polykondensation ist die Synthese von sogenannten isolierten molekularen Drähten z.B. basierend auf PPV.<sup>162–164</sup> Diese Polyrotaxane sind Einschlußverbindungen von Cyclodextrinen und einem linearen Polymer. Die Wirtsmoleküle, d.h. die Cyclodextrine, werden wie bei einer Perlen-

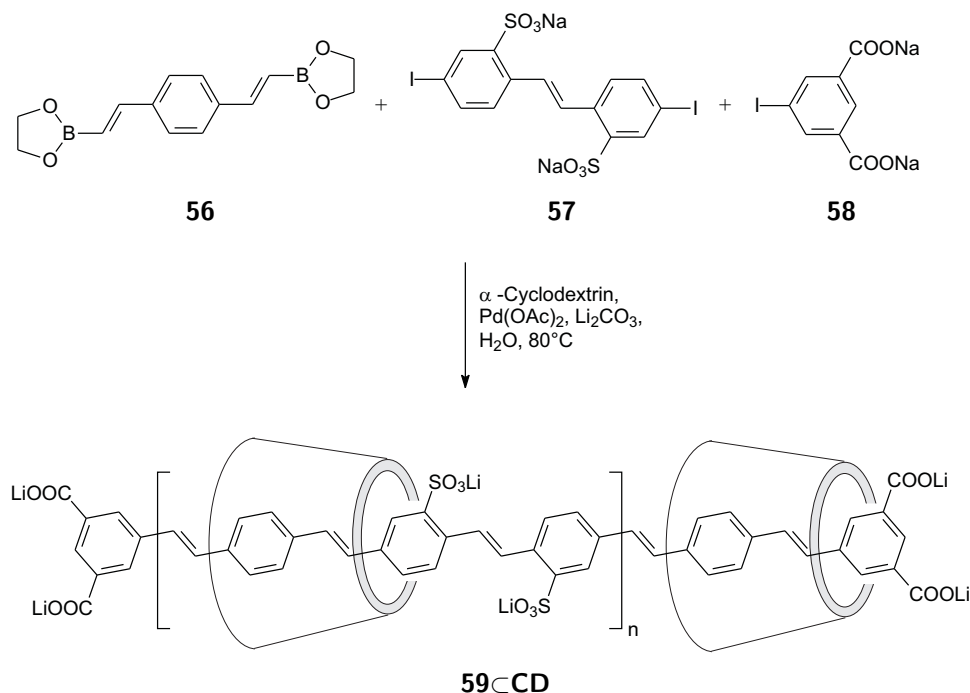


Abbildung 2.21: Suzuki-Polykondensation zum PPV-Polyelektrolyt **59**. Wird die Reaktion darüberhinaus in Gegenwart von  $\alpha$ -Cyclodextrin (CD) durchgeführt, bilden sich die Polyrotaxane **59⊂CD**; isolierte molekulare Drähte.

kette auf das Gastpolymer aufgefädelt. So können Monomere mit ionischen Substituenten wie die Iodide **57** und **58** mit der Diboronsäure **56** in wässriger Lösung bei Anwesenheit von  $\alpha$ -Cyclodextrin (CD) polykondensiert werden (s. Abb. 2.21).<sup>165</sup> Das auf diese Weise erhaltene Polyrotaxan **59⊂CD** weist jedoch eine geringere Molmasse  $\overline{M}_w = 17,0 \text{ kg mol}^{-1}$  auf als das "nackte" PPV **59** ( $\overline{M}_w = 53,8 \text{ kg mol}^{-1}$ ; UZ), welches unter Abwesenheit von CD synthetisiert wird. Die Charakterisierung der Einschlußverbindung **59⊂CD** zeigt ein kaum verändertes Absorptionsspektrum im Vergleich zum "nackten" Polymer **59**. Ein Unterschied besteht jedoch in einer starken Blauverschiebung der Photolumineszenz und einer gesteigerten Fluoreszenzeffizienz.

Die SUZUKI-Polykondensation wurde auch eingesetzt, um Poly(trypticynylvinyl-co-phenylvinyl)en darzustellen (s. Abb. 2.22).<sup>166</sup> Die aus der Polykondensation von Diboronsäureester **60** und Diiodiden **61** hervorgehenden Copolymere **62** besitzen eine gute Löslichkeit trotz geringer Seitenkettensubstitution. Ursache hierfür ist die starre Konformation der Trypticynyleneinheit, die eine starke Aggregation verhindert.<sup>167</sup> Die Polymere besitzen für SUZUKI-Kondensate typische Polymerisationsgrade (**62b**:  $\overline{P}_n = 18$ ;  $D = 2,5$ ; GPC) und lassen sich daher noch in flüssig-kristallinen Phasen lösen. Im Vergleich zu isotropen Lösungen ist die schaltbare (!) Absorption des Polymers in der nematischen Lösung rotverschoben, was durch eine verstärkte Ausrichtung des Polymers und damit höheren Konjugationslänge erklärt werden kann.

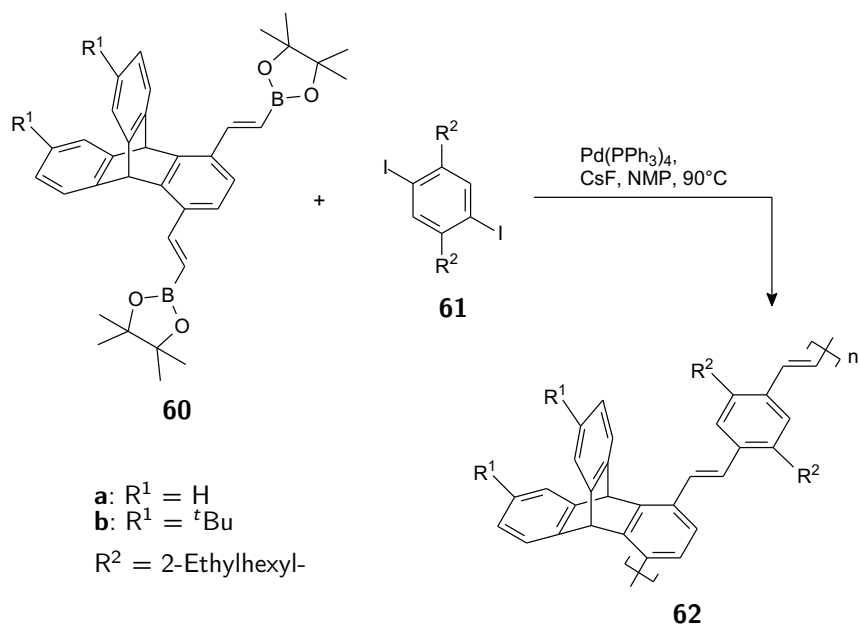


Abbildung 2.22: Suzuki-Polykondensation zu Poly(trypticycylenvinyl-*co*-1,4-phenylenvinyl). Copolymer **62b** zeigt in flüssigkristallinen Lösungen schaltbare Absorption und eine höhere Konjugationslänge.

NESTEROV *et al.* nutzten die SUZUKI-Polykondensation zur Synthese von Chemosensoren.<sup>168</sup> So kann durch Reaktion des Alkenylboronsäureesters **65** mit dem Diiodid **64** und dem Templat-Diiodid **63** das Poly(*p*-phenylenvinyl) **66** erhalten werden (s. Abb. 2.23). Der Polymerisationsgrad für das lineare Polymer liegt im für Suzuki-Polykondensate typischen Bereich ( $\overline{P}_n = 28$ ;  $\overline{N}_r = 56$ ;  $D = 1,7$ ; GPC). Durch Einsatz von trifunktionellen Monomeren kann entsprechend vernetztes Polymer erhalten werden. Nach Abspaltung der Templatgruppe verbleibt im vernetzten PPV eine Kavität, welche im vorliegenden Fall der 2,4,6-Trinitrotoluol-(TNT)-Struktur angepaßt ist. Wird TNT in die Kavität eingelagert, so führt dies zur Fluoreszenzlöschung. Hierdurch kann der Sprengstoff mit höchster Empfindlichkeit und Selektivität nachgewiesen werden.



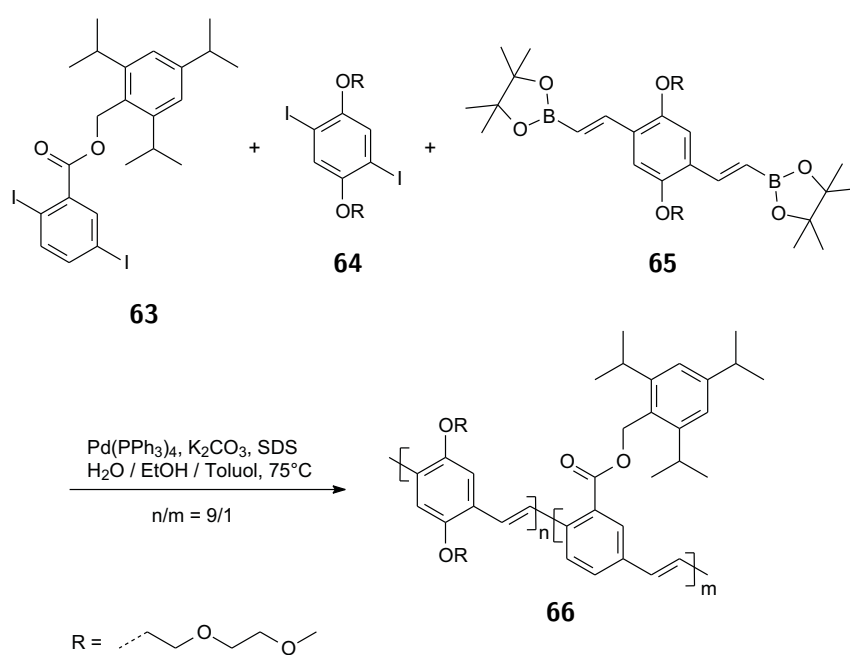


Abbildung 2.23: Durch Polykondensation des TNT-Templatdiiodids **63** mit dem Diiodid **64** und dem Diboronsäureester **65** wird das Poly(*p*-phenylenvinyl) **66**, ein Chemosensor, erhalten.

### 2.3.7 Hiyama-Polykondensation

Die HIYAMA-Polykondensation ist eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion, wobei als Metallreagenz eine siliciumorganische Verbindung eingesetzt wird. Die im Vergleich zur C-B- oder C-Sn-Bindung (SUZUKI- bzw. STILLE-Reaktion) geringere Polarisierung der C-Si-Bindung und die damit einhergehende geringere Reaktivität macht es notwendig, diesen Nachteil durch die Reaktionsbedingungen (u.a. Abgangsgruppen, Siliciumsubstituenten) zu kompensieren.<sup>169</sup> Eine Möglichkeit zur Steigerung des Umsatzes besteht in der Verwendung von Diazoniumtetrafluoroboraten als Kupplungspartner. Die erste Darstellung von PPV-Trimeren mit dieser Methode gelang NASO *et al.*<sup>170</sup> Daraufhin wurden auch konjugierte Polymere mittels HIYAMA-Polykondensation synthetisiert (s. Abb. 2.24).<sup>171</sup> Das Silylreagenz **67** wird mit dem Diazoniumsalz **68** zum Poly(4,4'-biphenylvinyl-*co*-1,4-phenylvinyl) **69** umgesetzt. Dabei offenbart sich die Schwäche der Reaktion: Der Vorteil der Diazoniumsalze, ihre Labilität, ermöglicht zwar milde Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur), jedoch kann aufgrund von ihrer Zersetzung keine äquimolare Stöchiometrie eingehalten werden. Die Einhaltung ist jedoch Grundvoraussetzung für einen großen Umsatz und die damit verbundenen hohen Polymerisationsgrade. Auch eine Wiederherstellung der erforderlichen Stöchiometrie durch Nachdosierung des Diazoniumsalzes führt zu geringen Polymerisationsgraden (**69**:  $\overline{P}_n = 11$ ;  $D = 2,2$ ; GPC).

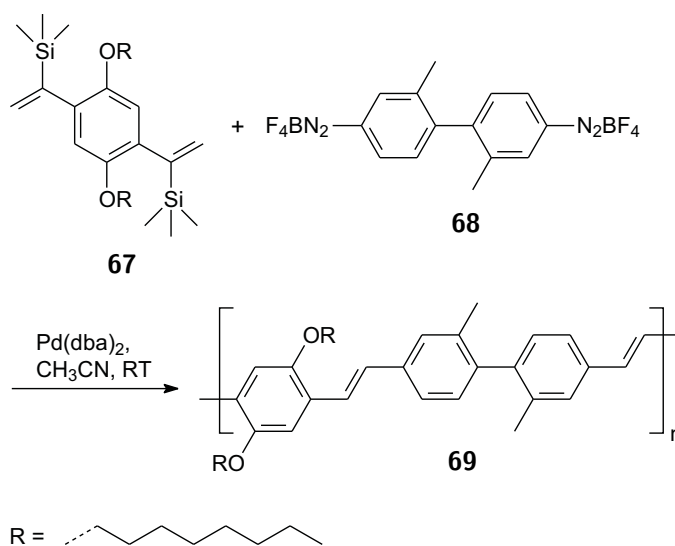


Abbildung 2.24: HIYAMA-Polykondensation des Poly(4,4'-biphenylvinyl-*co*-1,4-phenylvinyl)s (**69**). Der Einsatz von Diazoniumsalzen als Monomer führt zu geringeren Polymerisationsgraden aufgrund von Nebenreaktionen.

KATAYAMA/OZAWA *et al.* verzichteten auf die Verwendung labiler Diazoniumsalze (s. Abb. 2.25).<sup>172</sup> Stattdessen wurden Aryliodide wie **42** als Kupplungspartner gewählt. Voraussetzung hierfür ist jedoch der Einsatz von reaktiveren Alkenylsilanen **70** und des Additivs Tetrabutylammoniumfluorid-trihydrat (TBAF·3H<sub>2</sub>O), um

die Übertragung des ungesättigten Substituenten zu ermöglichen. Auf diese Weise konnte ausgehend von **E,E-70a** stereoreguläres PPV **E,E-71** ( $x(E) = 0,99$ ;  $\overline{P}_n = 14$ ;  $D = 2,3$ ; GPC) synthetisiert werden. Analog kann mit Monomer **Z,Z-70b** das komplementäre PPV **Z,Z-71** ( $x(Z) = 0,66$ ;  $\overline{P}_n = 8$ ;  $D = 1,4$ ; GPC) dargestellt werden (bzgl. Anwendung s. Kap. 2.3.6). Die Abnahme der Stereoregularität des *Z,Z*-Isomers ist durch eine TBAF-induzierte Desilylierung des Alkenylsilanes zu erklären. Die dabei gebildete Vinylendgruppe reagiert unter den bestehenden Bedingungen in einer HECK-Reaktion weiter, welche *E*-selektiv ist.<sup>161</sup>

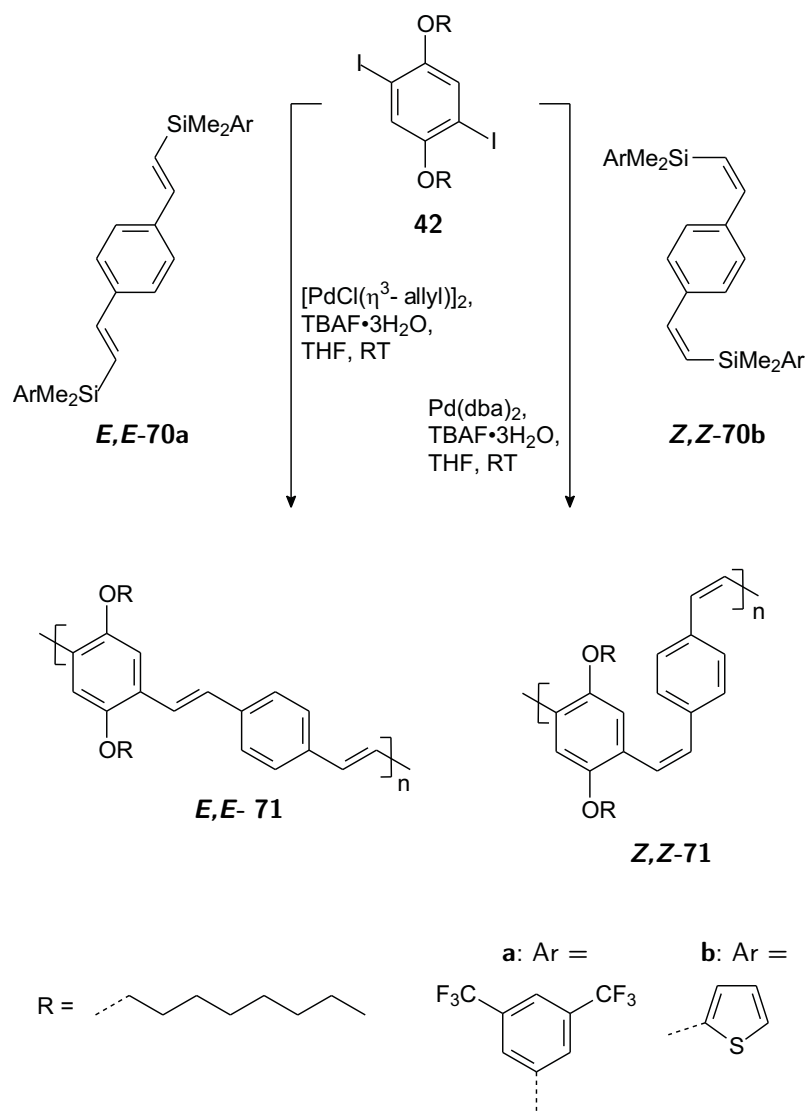


Abbildung 2.25: HiYAMA-Polykondensation von Poly(1,4-phenylenvinylene)en **71** als **E,E**- oder **Z,Z**-Isomer. Die Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) führt zu einer geringeren Stereoregularität bei der Synthese von **Z,Z-71**.

### 2.3.8 Heck-Polykondensation

Eine der wichtigsten und vielseitigsten palladiumkatalysierten Polyreaktionen ist die HECK-Polykondensation. So werden die Polykondensate neben dem verbreiteten Einsatzgebiet der organischen Elektronik (klass. OLEDs u. Solarzellen) für die unterschiedlichsten Anwendungen von Quantenpunkt-Materialien,<sup>173,174</sup> molekularem Magnetismus<sup>175–183</sup> bis hin zu biochemischer Sensorik<sup>184</sup> genutzt.

Für die HECK-Polykondensation hin zu linearen Polymeren sind zwei funktionelle Gruppen pro Monomer notwendig, wobei zwei unterschiedliche Typen von Funktionalitäten zu koppeln sind (s. Abb. 2.26): Zum einen eine C-C-Doppelbindung; meistens eine Vinylfunktion. Zum anderen eine Abgangsgruppe wie Iodid, Bromid oder Triflat, welche an einen Arylenrest (z.B. Phenylen), gebunden ist. Chlorsubstituenten finden aufgrund der niedrigeren Reaktivität als Abgangsgruppe, im Gegensatz zum niedermolekularen Pendant, keine Anwendung, da mit den geringeren Umsätzen auch kleinere Polymerisationsgrade verbunden sind (CAROTHERS-Gleichung). Bei Gegenwart von Palladium(0)-Katalysatoren wird im basischen Milieu aus dem Monomer die Verbindung HX abgespalten, so daß eine neue Bindung zwischen Arylen- und Vinylkohlenstoff gebildet wird (Katalysezyklus s. Kap. 4.1.2, Abb. 4.17). Die Bindungsbildung erfolgt stereoselektiv, wodurch eine *E*-konfigurierte Doppelbindung entsteht. Auf diese Weise können (durchkonjugierte) Polyarylenvinylene **73** wie Poly(*p*-phenylenvinylen) gebildet werden.

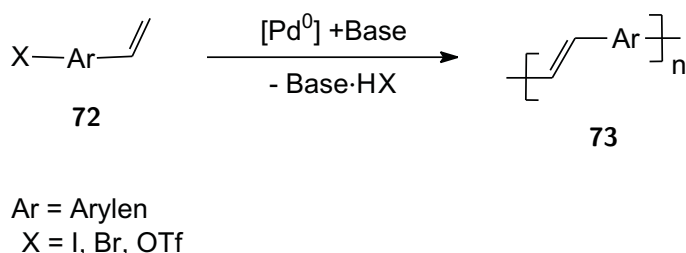


Abbildung 2.26: Allgemeines Reaktionsschema einer HECK-Polykondensation am Beispiel des AB-Monomer **72**.

Neben der Synthese durchkonjugierter Polymere wie **73** besteht die Möglichkeit, zwischen Arylenrest und Vinylenfunktion eine nichtkonjugierte Spacergruppe einzufügen. Spacergruppen sind in der Regel oligomere Abstandhalter, welche dem Polykondensat individuelle Eigenschaften verleihen, bspw. spezielle Löslichkeit oder eine veränderte Glasübergangstemperatur. Auf diese Weise werden segmentierte HECK-Polykondensate erhalten. Die Größe der konjugierten Segmente variiert stark. Polymere wie **74** oder **75** weisen nur eine kurze Konjugation auf.<sup>185–188</sup> Jedoch können auch klassische Segment-PPV mit größerer Konjugation wie **76** und **77** synthetisiert werden.<sup>189–192</sup> In beiden Fällen liegt jedoch der Grundgedanke in der Einbindung einer definierten, konjugierten Einheit ("Small Molecule") in eine polymere Matrix.

Die weite Verbreitung der HECK-Polykondensation ist auf mehrere Vorteile gegenüber anderen Polyreaktionen zurückzuführen. Ein wichtiges Kriterium ist der einfache

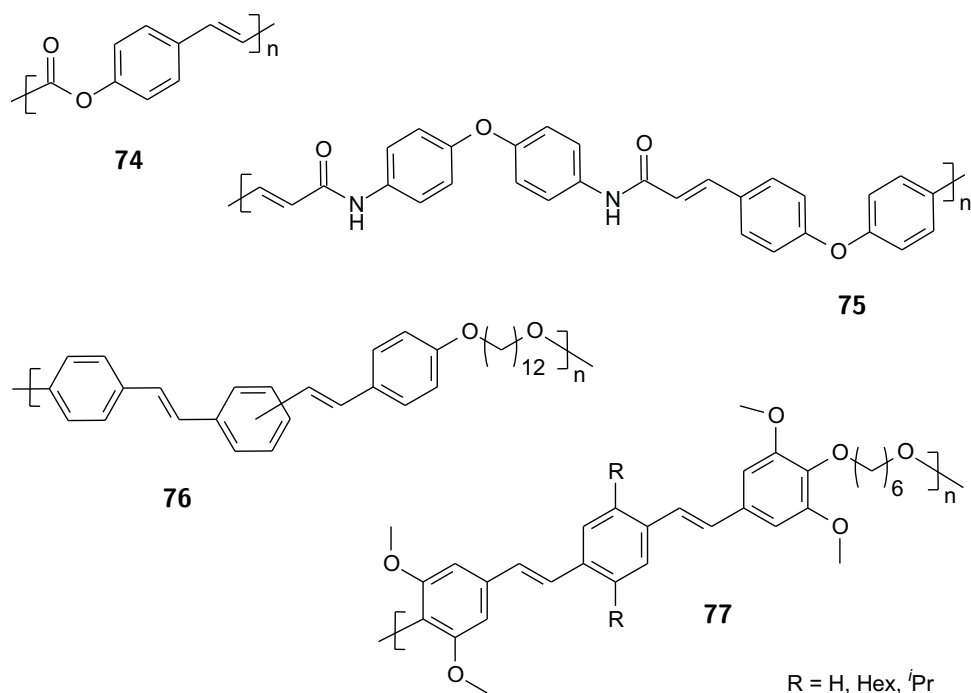


Abbildung 2.27: Segmentierte HECK-Polykondensate mit unterschiedlicher Ausdehnung der Konjugation.

che Zugang zu Vinylmonomeren. Die aufwendige Synthese einer  $C_{sp^2}$ -Heteroatom-Bindung wie bei anderen palladiumkatalysierten Polykondensationen entfällt. Ebenso können die entsprechenden Polykondensate in vergleichsweise größeren Polymerisationsgraden erhalten werden. Weitere grundlegende Vorteile liegen in den milden Reaktionsbedingungen und der großen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen begründet. So können insbesondere die weitverbreiteten Monomere mit sauerstoffhaltigen Seitenketten polykondensiert werden, da keine Oxophilie wie z.B. bei der acyclischen Dienmetathese (ADMET) beobachtet wird. Schließlich sind die Sequenzbildung und damit einhergehende Polymereigenschaften kontrollierbar. Bei Copolymerisationen ist diese abhängig von den Eigenschaften der Comonomere (Copolymerisationsparameter). Als Polykondensation besteht die Möglichkeit des AA-BB-Syntheseweges. Werden zwei unterschiedliche Comonomere eingesetzt, ist auf diese Weise die Polymersequenz (strenge Alternanz) vorgegeben.

Unter dem Aspekt der Anwendung in der organischen Elektronik ist die Kenntnis der Konstitutionen von Fehlstrukturen in den polymeren Halbleitern und Emittern sowie deren Konzentration von weitreichender Bedeutung. Die Motivation hierfür ist in den Auswirkungen der Defekte auf die Materialeigenschaften zu finden. So können Defekt-Wiederholungseinheiten durch die Änderung des Diederwinkels zwischen Phenyl- und Vinylenebene eine Unterbrechung der  $\pi$ -Konjugation verursachen. Infolge dessen ändern sich die spektroskopischen Eigenschaften (Blauverschie-

bung). Ein klassisches Beispiel sind die *o*-, *m*-, *p*-Positionsisomere der Phenyleneinheit.<sup>193–195</sup>

Trotz der *E*-Selektivität bildet die HECK-Polykondensation durch Nebenreaktionen abweichende Wiederholungseinheiten (s. Abb. 2.28). Die Bildung dieser sogenannten Defektstrukturen in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern wurde von HEITZ *et al.* in Pionierarbeiten an niedermolekularen Modellreaktionen (z.B. Brombenzol/Ethen oder Styrol) detailliert untersucht.<sup>196–198</sup> Ausgehend von diesen Ergebnissen bestehen neben der idealen *E*-1,2-Wiederholungseinheit (A) auch weitere Strukturelemente: Die stereoisomere *Z*-1,2-Einheit (B) entsteht durch unterschiedliche Konformationsisomere im Katalysezyklus. Eine 1,1,2-Trisubstitution (C) wird infolge einer zweifachen HECK-Reaktion gebildet. Weiterhin führt eine terminierende Dehalogenierung zu einer Phenylendgruppe (D). Darüber hinaus resultiert eine Homokupplung von zwei Halogenfunktionen in einer Biphenylen-Einheit (E). Die genannten Strukturdefekte treten jedoch nur in geringen Konzentrationen ( $< 1\%$ ) auf. Wird die niedermolekulare Modellreaktion mit monosubstituierten Halogenbenzolen durchgeführt, kann die 1,1,2-Trisubstitution sogar ausgeschlossen werden. Eine weitere Defekteinheit dominiert jedoch die molekulare Struktur: Der regioisomere 1,1-Defekt (F). Betrachtet man den Katalysezyklus (s. Abb. 4.17), so erfolgt im Regelfall die Anlagerung der Vinylfunktion an den Palladiumkomplex nach sterischen Kriterien, d.h. es erfolgt die Ausbildung einer Pd-C $_{\alpha}$ -Bindung<sup>1</sup> mit daraus hervorgehender 1,2-Substitution. Bei der Defektbildung besteht umgekehrt eine Bindung zwischen Katalysator und dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom, wodurch letztlich eine 1,1-Substitution erhalten wird. Durch Vergleich mit niedermolekularen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren konnte der 1,1-Defekt auch in Poly(*p*-phenylenvinyl)en wie **79** identifiziert werden.<sup>197,198</sup> Hierzu wurde das monosubstituierte Polykondensat Poly(phenyl-1,4-phenylenvinyl) (**PPPV**, **79**:  $\overline{P}_n = 25$ ;  $D = 2,3$ ;  $x(1,1) = 0,03$ ) aus 2,5-Dibrombiphenyl (**78**) und Ethen (**30**) dargestellt (s. Abb. 2.29). Bei der Charakterisierung von PPPV mit unterschiedlichen 1,1-Defektkonzentrationen konnte bei einer Erhöhung eine Blauverschiebung der Absorption und Photolumineszenz festgestellt werden. Dieser Effekt wird auf eine Beeinflussung der Konjugation zurückgeführt.

Wie nachfolgende Untersuchungen zeigen, ist die Verwendung von Ethen als bifunktionelles Alken jedoch ungeeignet, wenn die üblicherweise 2,5-disubstituierten Monomere eingesetzt werden.<sup>198</sup> Unter diesen Voraussetzungen werden für Poly(2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl) ( $\overline{P}_n = 4$ ;  $D = 18,1$ ) besonders hohe 1,1-Defektanteile von  $x(1,1) = 0,4$  erhalten. Dieses Beispiel steht stellvertretend für die komplexe Abhängigkeit der Defektbildung aufgrund verschiedener Substrate, Katalysatorsysteme und weiterer Reaktionsbedingungen.

Grundsätzlich besteht bei der HECK-Polykondensation als homogen-metallkatalysierte Reaktion die Problematik der Produktkontamination mit Katalysatorresten. Im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften und chemischen Ermüdungsprozesse der daraus gefertigten elektronischen Bauteile kommt diesem Aspekt besondere

---

<sup>1</sup>Die  $\alpha$ -,  $\beta$ -Atomnomenklatur bezieht sich auf das Alkensubstrat.

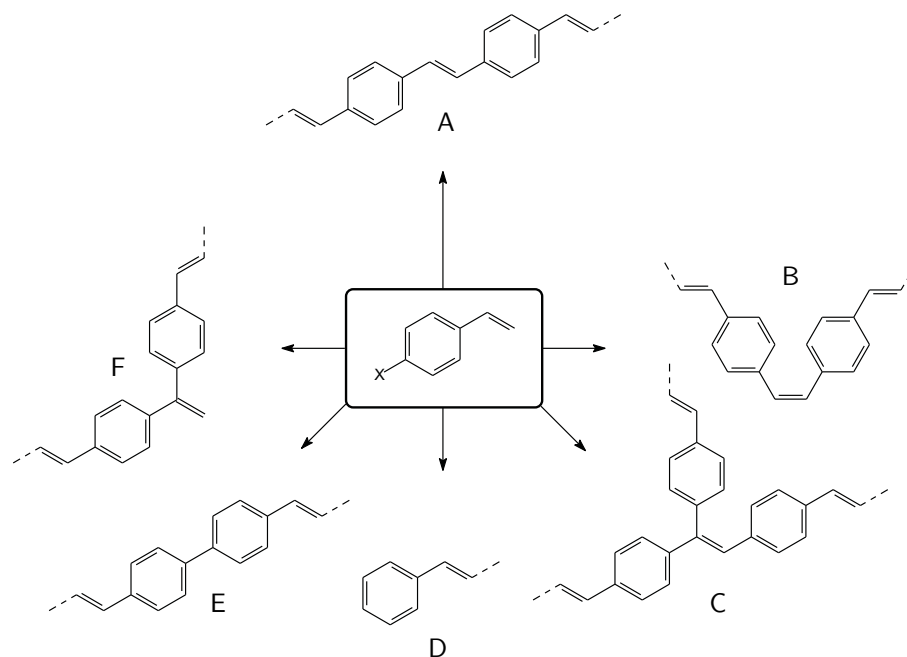


Abbildung 2.28: Mögliche (Defekt-)Strukturelemente in HECK-Polykondensaten: (A) *E*-1,2-Einheit; (B) *Z*-1,2-Einheit; (C) 1,1,2-Trisubstitution; (D) Phenylendgruppe; (E) Biphenylen-Einheit; (F) 1,1-Einheit.

Bedeutung zu. KREBS *et al.* untersuchten die Auswirkungen von Palladiumresten auf die Materialeigenschaften exemplarisch für alle palladiumkatalysierten Polykondensationen an aus Poly(2,5-dioctyl-1,4-phenylenvinyl-*alt*-1,4-phenylenvinyl) gefertigten Photozellen bzw. OLEDs.<sup>199</sup> Um einen Vergleich vornehmen zu können wurden die Polymere auf unterschiedlichen Syntheserouten dargestellt. Neben der HECK-Polykondensation wurde die HORNER-WADSWORTH-EMMONS-(HWE)-Reaktion als nichtkatalysierte Synthese eingesetzt. Es zeigte sich, daß die Bauteile der HECK-PPV einen um vier Größenordnungen niedrigeren, elektrischen Widerstand gegenüber den HWE-Polykondensaten aufweisen. Für die OLEDs sind höhere Schwellenspannungen, schwächere Elektrolumineszenz und inhomogene EL-Bereiche charakteristisch. Die darauffolgenden physikalisch-chemischen Untersuchungen bewiesen die Existenz von Palladium(0)-Nanopartikeln ( $d = 20$  nm) im Polymer. Da die unterschiedli-



Abbildung 2.29: HECK-Polykondensation mit Ethen als Monomer.

chen Materialeigenschaften hierauf zurückgeführt wurden, wurde die Entfernung der Katalysatorreste angestrebt. Frühe Versuche zu säulenchromatographischen Reinigungsprozessen mittels phosphanbeschichteter, stationärer Phasen gestalteten sich schwierig.<sup>200</sup> Im weiteren wurde daher eine Methode zur Palladiumextraktion mittels niedermolekularer Verbindungen erarbeitet (s. Abb. 2.30).<sup>201,202</sup> Das Azothioformamid **80**, eine Chelatligand, eignet sich sehr gut um Palladium(0) zu koordinieren. Der besondere Vorteil besteht jedoch in der hervorragenden Löslichkeit des Palladiumkomplexes **81**. Während das extrahierte Polymer durch Methanol gefällt werden kann, bleibt der Komplex in Lösung. Entsprechende Polykondensate können auf diesem Weg effizient gereinigt werden.

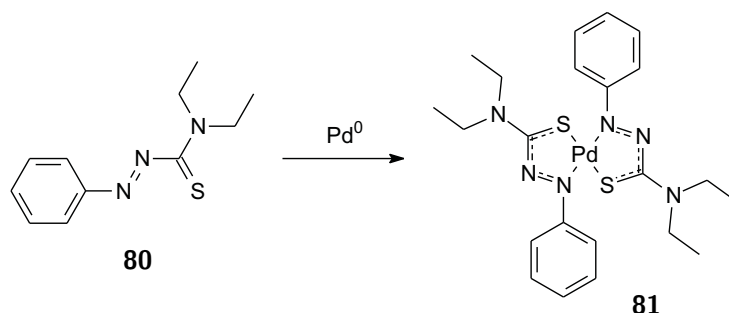


Abbildung 2.30: Die Kontamination der polymeren Produkte mit Palladiumresten entsprechender Polykondensationen kann durch Komplexierung mit Azothioformamid **80** beseitigt werden.

Die HECK-Polykondensation wurde erstmals 1981 als Patent von HIROSHI und IWAHIRO (Asahi Glass Co. Ltd.) veröffentlicht. Ziel war dort die Synthese photoleitender Polymere auf Basis von Carbazol. Beschrieben wurde einerseits die Homopolymerisation von 3-Brom-9-dodecyl-6-vinylcarbazol zu Poly(9-dodecyl-3,6-carbazolvinyl),<sup>203,204</sup> andererseits die Copolymerisation von 3,6-Dibrom-9-octylcarbazol (**82**) mit *p*-Divinylbenzol (**83**) zu Poly(9-octyl-3,6-carbazolvinyl-*co*-1,4-phenylenvinyl) (**84**)<sup>205,206</sup> (s. Abb. 2.31). Ein Jahr später wurden die Patente zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl) (**9**) erteilt. Die Polykondensation wurde als AA-BB-Route durchgeführt, so daß *p*-Dibrombenzol (**85**) und *p*-Divinylbenzol (**83**) in Xylol mit Tributylamin, Palladium(II)-acetat und Tri(*o*-tolyl)phosphan bei 120 °C umgesetzt werden.<sup>207,208</sup> Der alternative AB-Syntheseweg ausgehend von *p*-Bromstyrol (**86**) zu gelben PPV **9** wurde ebenfalls beschrieben.<sup>209,210</sup> In der akademischen Literatur wird die HECK-Polykondensation erstmals 1988 von GREINER/HEITZ publiziert.<sup>211,212</sup> Hier wird *p*-Bromstyrol (**86**) durch eine AB-Polykondensation mittels Tributylamin, Palladium(II)-acetat und Tri(*o*-tolyl)phosphan in DMF bei 140 °C zu grünem Poly(*p*-phenylenvinyl) (**9**) umgesetzt. Wie für unsubstituiertes Poly(*p*-phenylenvinyl) (**9**) üblich, zeigte das Produkt nur eine geringe Löslichkeit und infolgedessen vermutlich auch nur einen niedrigen Polymerisationsgrad. Zudem machte die geringe Löslichkeit eine weitergehende Charakterisierung unmöglich.



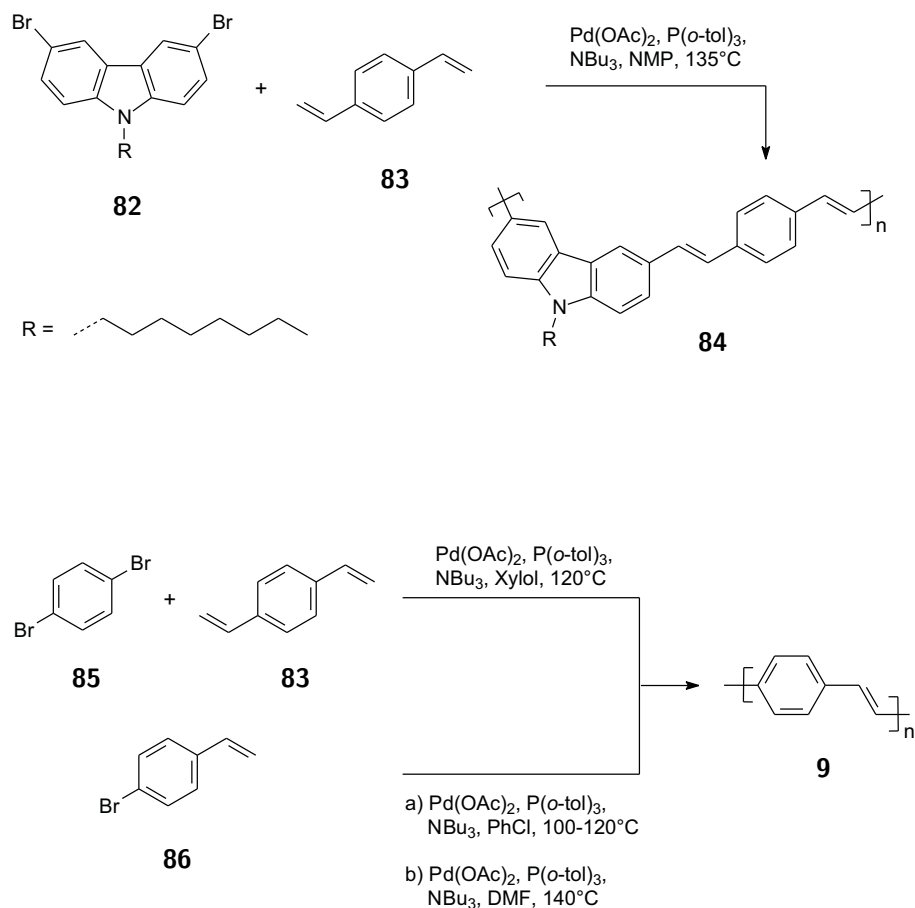


Abbildung 2.31: Erste Polymersynthesen mittels HECK-Polykondensation zu Poly(9-octyl-3,6-carbazolvinyl-*co*-1,4-phenylevinyl) (**84**) und Poly(*p*-phenylenvinyl) (**9**) [AB-Polykondensation: a) HIROSHI/IWAHITO, b) GREINER/HEITZ].

Für eine weitergehende Anwendung der HECK-Polykondensation zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en mußte zunächst das Problem der unzureichenden Löslichkeit behoben werden. Erste Fortschritte in dieser Hinsicht konnten von HEITZ/-GREINER durch Substitution mit kleineren Gruppen (z.B. Nitro-, Fluor-, Methylgruppe) bzw. Phenylresten erzielt werden.<sup>213,214</sup> Einen Durchbruch hin zu löslichen Polykondensaten und somit besserer Verarbeitungsmöglichkeit konnten YU *et al.* verzeichnen.<sup>215–219</sup> Zur Steigerung der Löslichkeit wurden Phyleneinheiten mit längeren, flexiblen, lateralen Substituenten (Mono- u. Disubstitution) versehen (s. Abb. 2.32). Mit diesem Seitenkettenkonzept konnten erstmals höhere Polymerisationsgrade bei HECK-Polykondensaten erreicht werden. So besitzt das Copolymer Poly(2,5-diheptoxy-1,4-phenylenvinyl-*alt*-1',4'-phenylenvinyl) (**88**) einen Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 43$ .<sup>215</sup>

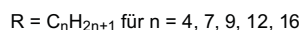


Abbildung 2.32: Erste Copolymere **88** mit längeren Seitenketten zur Steigerung der Löslichkeit von YU *et al.*

Nach Überwindung der eingeschränkten Löslichkeit unsubstituierter PPV entwickelte sich die HECK-Polykondensation zu einer Standard-Synthesemethode. Ein wesentliches Entwicklungsziel im Verlauf nachfolgender Arbeiten war die Vermeidung einer zu starken Aggregation und damit zu intensiven elektronischen Wechselwirkung der Makromoleküle. Motivation hierfür waren eine bessere Löslichkeit sowie eine Steigerung der EL/PL-Quantenausbeute. Eine Methode, um dieses Ziel zu erreichen, ist die Einführung nicht nur flexibler, sondern auch sterisch anspruchsvoller lateraler Substituenten. Die Auswahl entsprechender Reste reicht von voluminösen, aromatischen Seitenketten wie bei PPV **89a** bis hin zu dendrimernen Substituenten wie Beispiel bei Polymer **89b** oder **90** (s. Abb. 2.33). Trotz des großen sterischen Anspruchs dieser Substituenten werden zufriedenstellende Polymerisationsgrade erhalten, was wiederum die breite Einsatzmöglichkeit und die hohe Störungstoleranz der HECK-Polykondensation unterstreicht. So wird für PPV **89a** ein für bromsubstituierte Monomere üblicherweise erreichbarer Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 13$  (entspricht  $\overline{N}_r = 26$ ) erhalten.<sup>220</sup> Auch für das dendrimersubstituierte Polykondensat **89b** ergibt die Charakterisierung vergleichbare Werte ( $\overline{P}_n = 14$  bzw.  $\overline{N}_r = 28$ ).<sup>221</sup> Nichtsdestotrotz wird die Grenze der sterischen Hinderung von Monomeren bei der Polykondensation zu linearen Polymeren durch das Azomethindendrimer-PPV **90** aufgezeigt.<sup>222,223</sup> Die Darstellung des zugrundeliegenden Homopolymers gelingt nicht. Erst die Copolymerisation mit unsubstituierten Monomeren verringert die Raumerfüllung derart, daß eine Polyreaktion mit guten Polymerisationsgraden<sup>2</sup> ermöglicht wird. Es muß erwähnt werden, daß die sterische Hinderung zu einer Torsion der PPV-Hauptkette führt. Im Fall des PPV **89a** führt diese verdrehte Struktur zu einer geringeren Überlappung der  $\pi$ -Orbitale und somit verminderten Konjugation. In der Folge wird eine Blauverschiebung der Fluoreszenz ( $\lambda_{max} = 461 \text{ nm}$ ) gemessen, so daß das Material als Blaumitter verwendet werden kann.

Ein weiteres Beispiel für die hohe Störungstoleranz der HECK-Polykondensation trotz sterischer Hinderung ist die Darstellung hyperververzweigter Polymere (s. Abb. 2.34). Wie auch mit der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Seitenketten (s. vorangegangene Beispiele) kann durch Hyperververzweigung eine Aggregation der Poly-

<sup>2</sup>Die Molmassencharakterisierung basiert auf dem Eu-koordinierten Polymer dessen Komplezierungsgrad unbekannt ist. Eine exakte Berechnung ist daher nicht möglich!

mere vermieden werden. Neben besserer Löslichkeit und höheren Quantenausbeuten besteht zusätzlich die Möglichkeit der Vernetzung des Polymers: Die hypervverzweigten PPV-Derivate besitzen aufgrund der Trifunktionalität eine hohe Konzentration an Vinylfunktionen, die thermisch vernetzt werden können. Derart lassen sich komfortabel unlösliche Polymerschichten herstellen. Dies ist insbesondere bei elektronischen Bauteilen mit Mehrschichtarchitektur von Vorteil, die durch lösungsbautechniken aufgebaut werden. Beim Aufbringen einer neuen Polymerlösung zur Schichtbildung besteht die Problematik des Anlösens der darunterliegenden Schicht, wenn die Polymere ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Wie bei linearen Poly(phenylvinyl)en besteht auch bei den verzweigten Derivaten eine *ortho*-, *meta*-, *para*-Positions-isomerie der Phenyleneinheit, die einen gravierenden Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften ausübt, wie PARK *et al.* zeigen konnten.<sup>224,225</sup> Im 1,3,5-PPV-Dendrit **92** bewirkt die *meta*-Verknüpfung eine Unterbrechung der Konjugation. Die spektroskopischen Eigenschaften sind somit unabhängig vom Polymerisationsgrad (Absorption:  $\lambda_{max} = 318$  nm). Dahingegen kann beim 1,2,4-PPV-Dendrit **91** mit steigender Molmasse eine Rotverschiebung der Absorption verzeichnet werden (Absorption:  $\lambda_{max} = 370$  nm). Dieser Effekt ist auf *para*-Verknüpfungen zurückzuführen, welche neben *ortho*-Verknüpfungen vorhanden sind. Auf diese Weise ist eine durchgängige Konjugation gewährleistet. Wie anfangs erwähnt, zeugen Polymerisationsgrade von  $\overline{P}_n = 37$  für **91** bzw. 26 für **92** davon, daß auch hypervverzweigte PPV unproblematisch synthetisiert werden können. Eine weitere Beispiele hypervverzweigter Systeme sind triphenylaminbasierte Polymere wie **93** ( $\overline{P}_n = 80$ ).<sup>226,227</sup> Hierbei handelt es sich um klassische Lochleiter, welche als PEDOT-PSS-Ersatz verwendet werden können. Ihr Vorteil besteht auch hier in der Vernetzbarkeit.

Ein nicht zu unterschätzender Vorteil der HECK-Reaktion besteht in der eingangs erwähnten Toleranz gegenüber unterschiedlichsten Substratfunktionalitäten. Ein sehr gutes Beispiel hierfür sind die Synthesen von Komplexpolymeren (s. Abb. 2.35). Diese funktionalen Polymere sind aufgrund ihrer vielfältigen, unterschiedlichen Eigenschaften (u.a. Triplettmission, Photovoltaischer Effekt) attraktive Forschungsobjekte für OLEDs, Solarzellen und NLO-Anwendungen.<sup>228</sup> Die häufigsten Polykondensate basieren auf homo- wie heteroleptischen Bipyridin-<sup>229–235</sup> oder Terpyridin<sup>202,233</sup>-Komplexen, zumeist mit Ruthenium als Metallzentrum (bipy: **94**, **95a** u. terpy: **95b**) oder leiten sich wie PPV **96** von Metalloporphyrinen ab.<sup>230,236–238</sup>

Die Darstellung der Komplexpolymere gestaltet sich schwierig. Prinzipiell werden zwei Strategien zu ihrer Synthese verfolgt. Bei der ersten Methode wird zunächst der polymere Ligand dargestellt, woraufhin sich die Komplexierung anschließt. Bei dieser polymeranalogen Reaktion erfolgt die Koordination jedoch unvollständig, so daß unkomplexierte Wiederholungseinheiten existieren. In bezug auf einheitliche Materialeigenschaften für elektronische Anwendungen ist diese Darstellungsroute zu vermeiden. Es besteht jedoch ein weiterer Syntheseweg, der diesen Nachteil umgeht: Die Makromonomermethode. Hier wird zuerst die Koordinationverbindung dargestellt, welche als Makromonomer in der nun folgenden Polymerisation eingesetzt wird. Voraussetzung für diese Reaktionsabfolge ist aber eine hohe Toleranz gegenüber

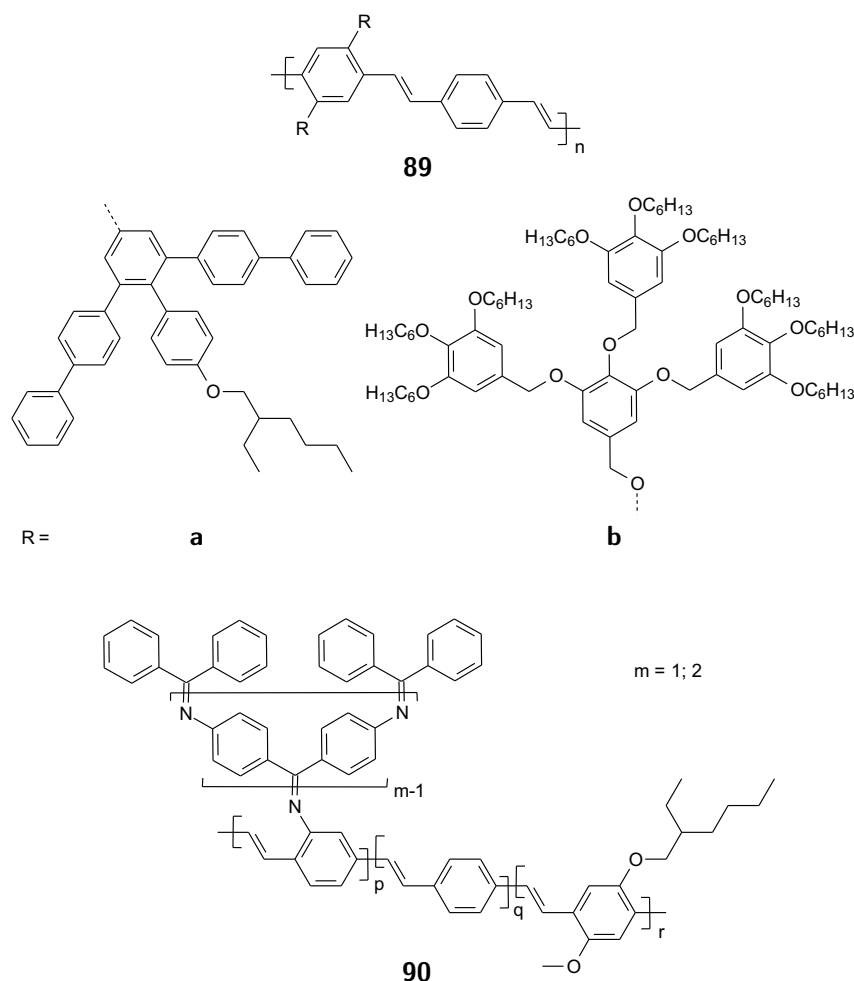


Abbildung 2.33: Die Synthesen von Poly(*p*-phenylvinylene) mit voluminösen, lateralen Substituenten (**89a**) oder Dendrimer-Seitenketten (**89b** u. **90**) zeigen die sterischen Grenzen der HECK-Polykondensation auf.

Komplexen, welche in diesem Zusammenhang als funktionelle Gruppe betrachtet werden können. Im Vergleich kann die HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion, eine verbreitete Konkurrenzreaktion der HECK-Reaktion, diese Anforderung nicht erfüllen: Eine Dekomplexierung der Makromonomere ist die Folge.

Infolge ihrer elektrolumineszierenden Eigenschaften ist eine häufige Anwendung der Poly(*p*-phenylvinylene) in organischen Leuchtdioden. Um funktionsfähige bzw. effiziente Bauteile zu realisieren, kommt beim Schichtenaufbau der Auswahl und dem konkreten Design der aufeinanderfolgenden Verbindungen große Bedeutung zu. Dies liegt unter anderem in den Energiebarrieren  $\chi$  der unterschiedlichen Grenzflächen zwischen Elektroden und Polymer begründet (s. Abb. 2.2). Es wird daher eine Minimierung dieser Energiedifferenzen angestrebt, so daß eine ausgewogene Ladungsträgerinjektion ermöglicht wird. Da die Auswahl der Elektodenmaterialien

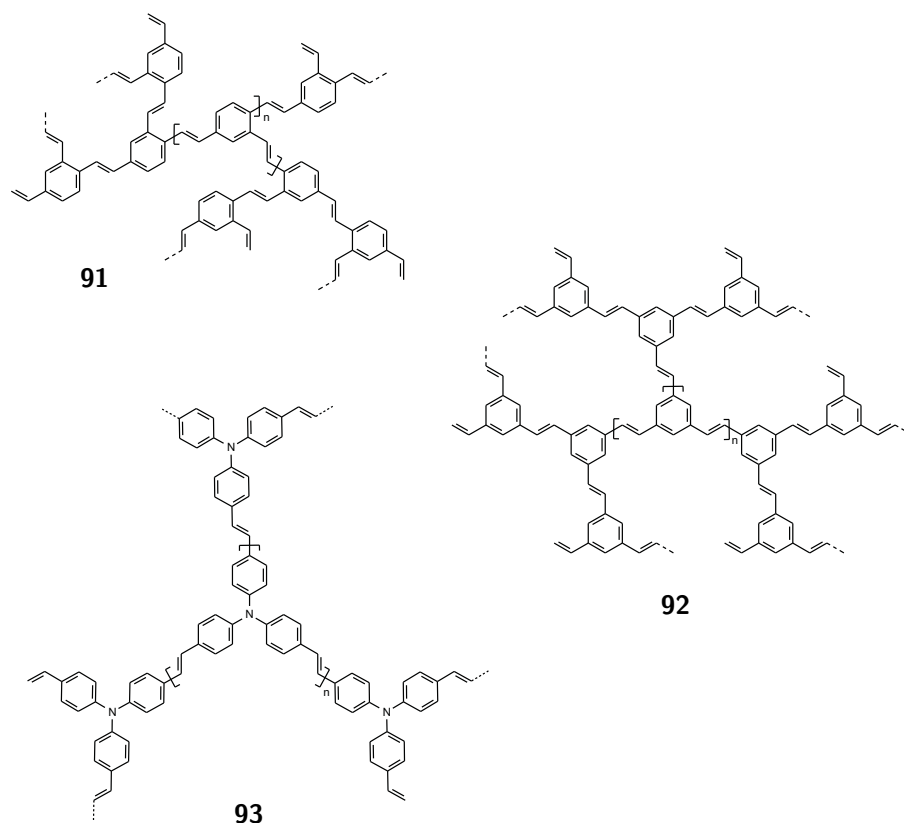


Abbildung 2.34: Hyperverzweigte PPV zeichnen sich durch gute Löslichkeitseigenschaften aus und können aufgrund der hohen Konzentration an Vinylgruppen thermisch vernetzt werden.

begrenzt ist, liegt der Fokus auf der Entwicklung neuer, entsprechend maßgeschneiderter, elektrolumineszierender Polymere. Da PPV als solches ein Lochleiter ist, wird vielfach ergänzend die Synthese von Materialien mit höherer Elektronenaffinität und damit erhöhter Elektronenleiter-Performance angestrebt. Eine entsprechende Anpassung der HOMO-LUMO-Lagen des Polymers kann z.B. durch Cyanofunktionalitäten erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der An- oder Einbindung von elektronenarmen Heteroaromaten. Zu dieser sich hiervon ableitenden (Co-)Polymerklasse gehören Polykondensate mit stickstoffhaltigen Sechsringen, bspw. Pyridin (HT-PPyV, **36c**)<sup>137</sup> oder Pyrazin;<sup>239</sup> seltener sich von Pyridin oder Pyrazin ableitende, kondensierte Aromaten.<sup>240–242</sup> Am weitesten verbreitet sind jedoch Polymere, in denen 1,3,4-Oxadiazol integriert ist (s. Abb. 2.36). 1,3,4-Oxadiazol-Derivate haben sich bereits als Elektronenleiterschicht-(ETL)-Materialien bewährt.<sup>243</sup> Der Fünfringaromat kann auf die unterschiedlichsten Arten in das Makromolekül eingefügt werden, z.B. als Seitengruppe wie bei PPV **98**<sup>244,245</sup> (Anbindung unmittelbar an die Phenyleneinheit ohne Spacergruppe) oder mit Spacergruppe wie bei Polymer **97**.<sup>246</sup> Ebenso konnte auch eine Seitengruppensubstitution an der Vinyleneinheit wie bei PPV **99** vorgenommen werden.<sup>247–249</sup> Am häufigsten sind jedoch Copolymer-

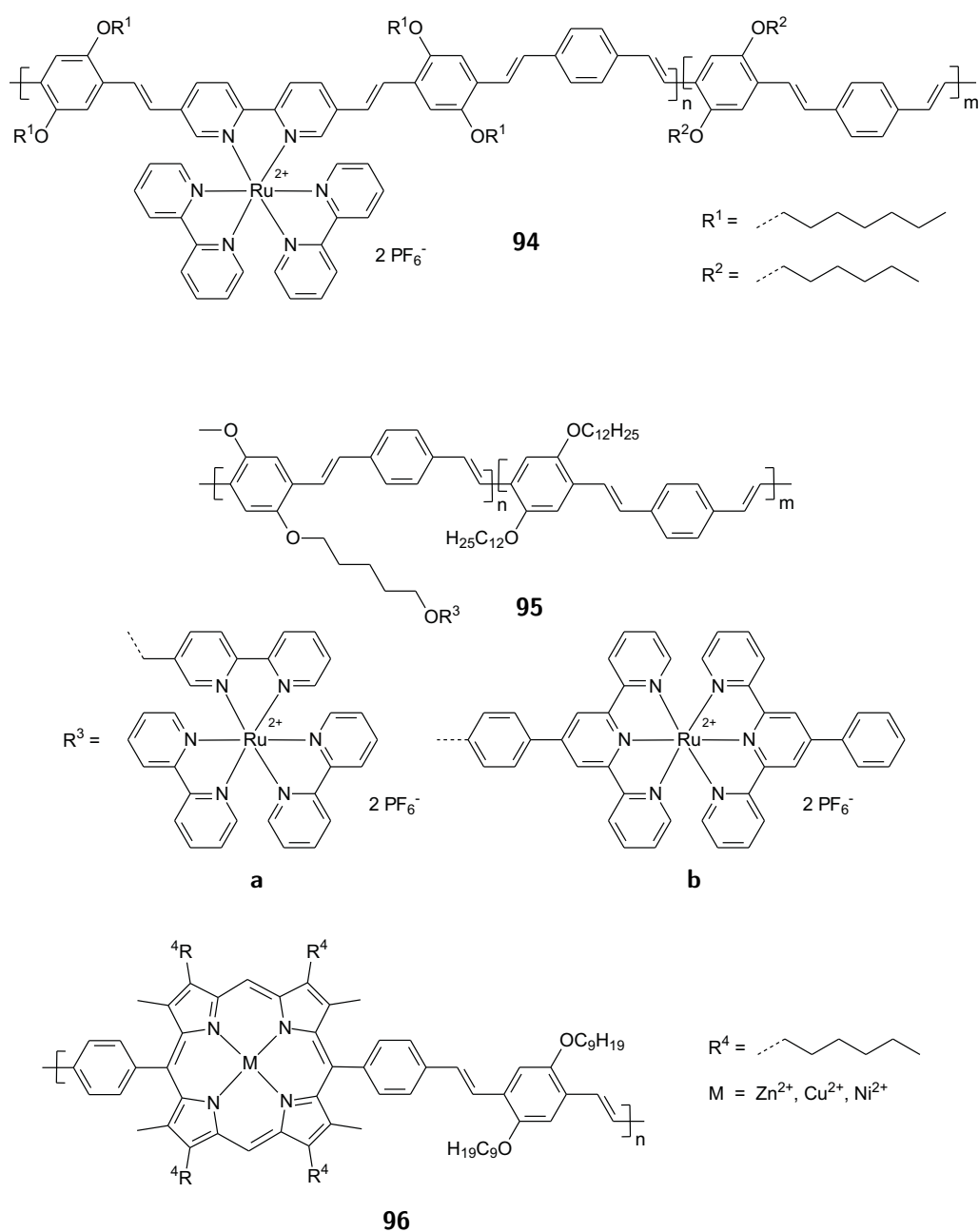


Abbildung 2.35: Die häufigsten Komplexpolymeren leiten sich von Bipyridin- oder Terpyridin-Ruthenium-Koordinationsverbindungen ab (bipy: **94**, **95a** u. terpy: **95b**). Darüberhinaus stellen Metalloporphyrin-PPV wie **96** eine weitere interessante Gruppe dar. Aufgrund der großen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen werden Komplexpolymeren zumeist mittels HECK-Polykondensation synthetisiert.

re wie **100** die 1,3,4-Oxadiazol-Wiederholungseinheiten in der Hauptkette enthalten.<sup>243,250–255</sup>

Neben stickstoffhaltigen Heterocyclen wurden auch diverse schwefelhaltige Ringsysteme, meistens Thiophen, als Comonomer entwickelt, aber insgesamt sind diese noch von geringerer Bedeutung.<sup>256–260</sup>

So unterschiedlich die Hetaryleneinheiten und deren strukturelle Integration in die Makromoleküle sein mögen, so partizipieren sie doch alle von der anfangs erwähnten Kontrolle der Sequenz (Alternanz), welche die AA-BB-Polykondensationsmethode erlaubt. Auf diese Weise können Polymere mit wohldefinierten, einheitlichen Materialeigenschaften synthetisiert werden.

Neben dem Einsatz der Poly(*p*-phenylenvinyl)en als z.B. elektrolumineszierende Materialien und Materialien für Solarzellen finden diese auch Verwendung als Grundgerüst für Polyradikale. Hierbei handelt es sich um PPV-Derivate, welche als Seitenketten persistente Radikale tragen (s. Abb. 2.37) wie Poly(4-diphenylaminium-1,2-phenylenvinyl)en **101**<sup>181,182</sup> oder Poly[2-(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxyphenyl)-phenylenvinyl]en **102**<sup>176,177,180</sup> u.a.<sup>175,178,179</sup> Im Vergleich zu ähnlichen Systemen hebt sich diese Polymergruppe durch ihre chemische Stabilität und hohe Coplanarität des polymeren Rückgrats ab. Durch eine Austauschwechselwirkung ungepaarter Elektronen der Radikalsubstituenten wird eine intramolekulare, ferromagnetische Spinanordnung verursacht. Ein Beweis hierfür ist im Anstieg der Austauschkopplungskonstante  $2J$  im Vergleich zu niedermolekularen Homologen gegeben. Wie weitere Untersuchungen zeigen, ist mit zunehmendem Polymerisationsgrad eine Erhöhung der Austauschwechselwirkung verbunden. Darüberhinaus kann am Beispiel der Aminium-Polyradikale **101** durch Verwendung von dendrimeren Seitenketten eine Raumkopplung ausgeschlossen werden.<sup>183</sup> Eine signifikante Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften ist auch durch die *o*-, *m*-, *p*-Positionsisomerie des PPV-Hauptgerüsts gegeben. Theoretische Berechnungen unterstreichen den experimentellen Befund, daß die *ortho*-Substitution für die Austauschwechselwirkung am günstigsten ist.<sup>176,177</sup>

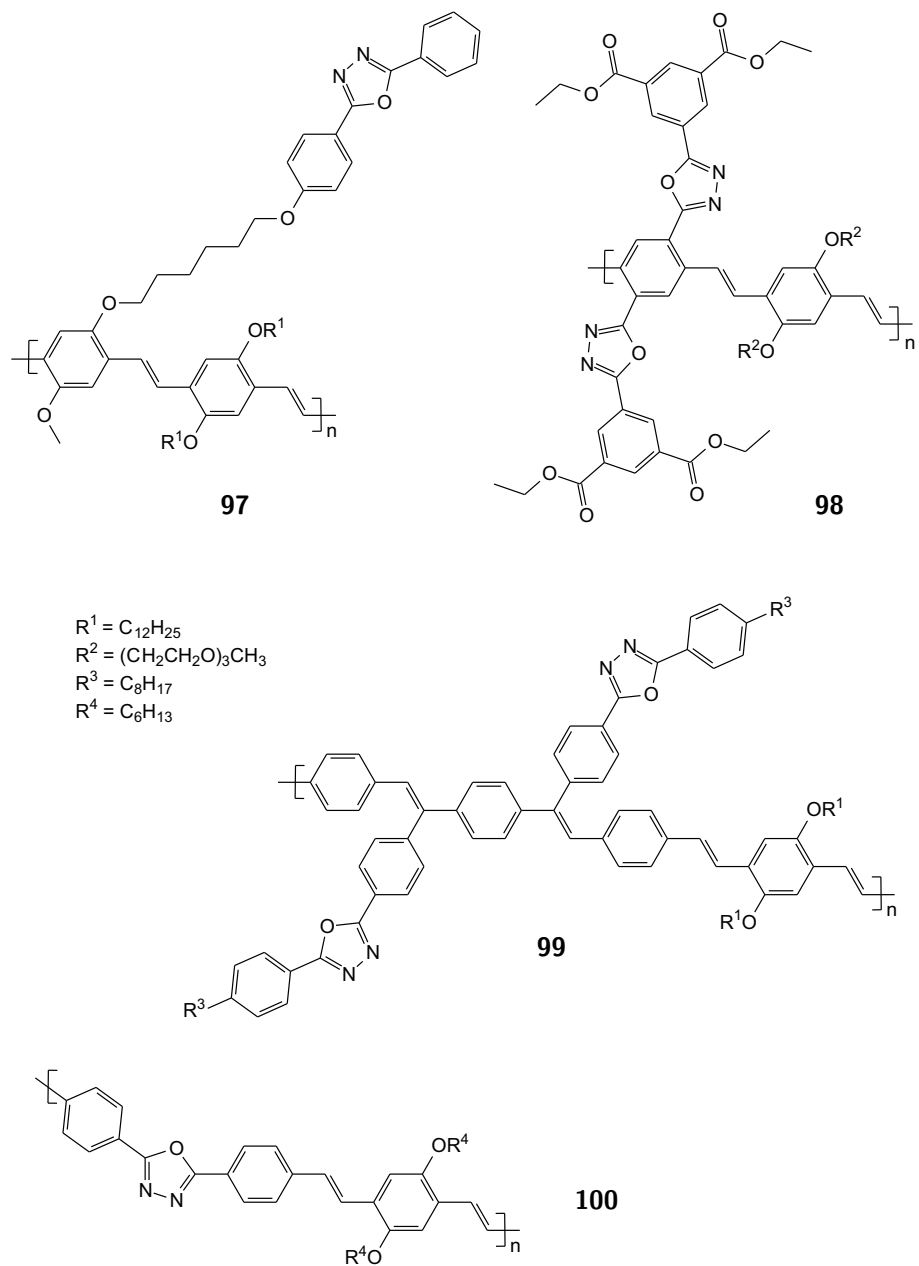


Abbildung 2.36: Durch Integration von 1,3,4-Oxadiazol weisen die synthetisierten Copolymere elektronenleitende Materialeigenschaften auf.



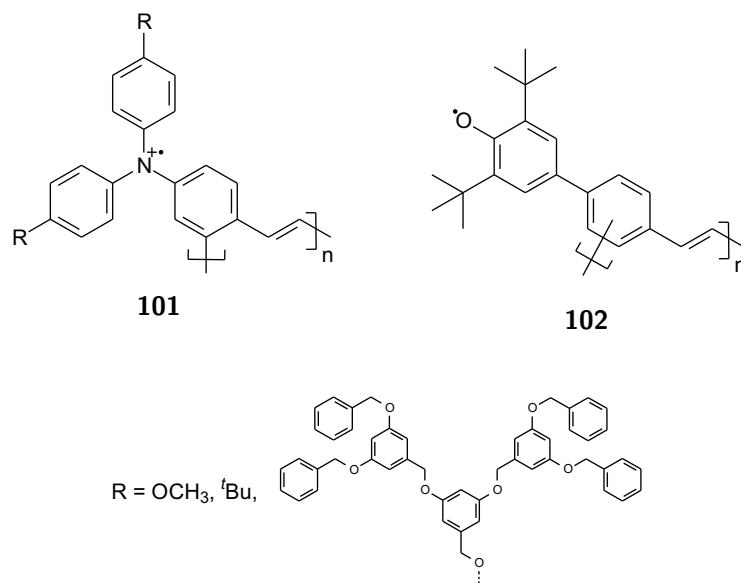


Abbildung 2.37: Polyradikale mit PPV-Hauptgerüst nach NISHIDE zeichnen sich durch hohe, chemische Stabilität und Coplanarität aus.

### 2.3.9 Kaskadenpolykondensationen

In der klassischen HECK-Polykondensation werden als Monomer geeignet funktionalisierte Styrole bzw. Divinylbenzole verwendet, welche oft über aufwendige, mehrstufige Synthesen aufgebaut werden. Alternativ kann die Polykondensation unter Einsatz eines Dihalogenaromaten und Ethen erfolgen. Die Monomersynthese wird auf diese Weise drastisch vereinfacht. Da diese Reaktion jedoch auch mit Nachteilen behaftet ist, wurde versucht mit Ethenersatzverbindungen wie Vinyltriethoxysilan (**104**) oder Kalium(vinyltrifluoroborat) (**111**) zu arbeiten. Die Verwendung solcher Ethenäquivalente führt zu sogenannten Kaskadenpolykondensationen: Die Polymerbildung erfolgt durch zwei aufeinanderfolgende, unterschiedliche Reaktionen innerhalb einer Synthesestufe.

Die HIYAMA-HECK-Kaskadenpolykondensation ist eine Kombination von HIYAMA- und HECK-Reaktion bei Verwendung siliciumorganischer Ethenersatzverbindungen. Sie wurde bisher nur von SENGUPTA *et al.* zur Synthese von Poly(4,4'-biphenylenvinyl) **105** beschrieben (s. Abb. 2.38).<sup>261</sup> Hierbei wird das Bisdiazoniumtetrafluoroborat **103** mit Vinyltriethoxysilan (**104**) polykondensiert. Das Produkt zeichnet sich im Vergleich zur klassischen HECK-Reaktion durch einen sehr hohen Polymerisationsgrad und niedrigen 1,1-Defektanteil aus ( $\overline{P}_n = 130$  bzw.  $\overline{N}_r = 260$ ;  $D = 1,1$ ;  $x(1,1) \leq 0,1$ ; GPC).

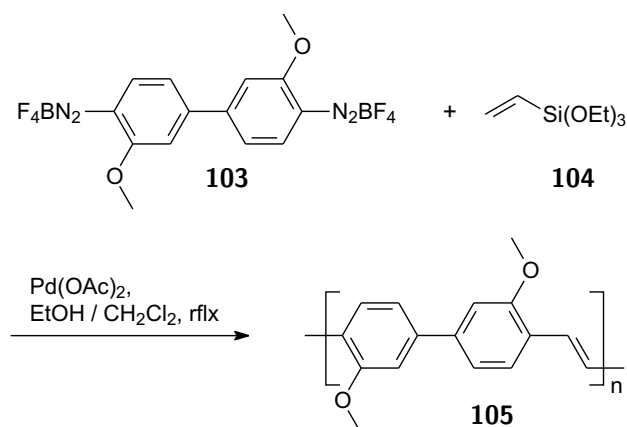


Abbildung 2.38: HIYAMA-HECK-Kaskadenpolykondensation zum Poly(4,4'-biphenylenvinyl) **105** unter Verwendung des Ethenäquivalents Vinyltriethoxysilan (**104**).

Im Gegensatz hierzu steht die Synthesesequenz von ITAMI/YOSHIDA *et al.* zu Poly(1,4-phenylen-1,1-vinyl)-Derivaten, wo eine Kaskadenreaktion durch geeignete Wahl des katalytischen Systems gezielt unterbunden wird.<sup>262</sup> Ausgehend vom bifunktionellen Vinyldimethyl(2-pyridyl)silan **106** wird zunächst durch Kupplung mit Diiodbenzol **107** in einer HECK-Reaktion das silylsubstituierte Poly(1,4-phenylen-1,1-vinyl) **108** synthetisiert. Dieses kann anschließend durch eine HIYAMA-Reaktion aryliert werden, so daß bequem trisubstituierte Poly(1,4-phenylen-1,1-vinyl)en wie **109** erhalten werden (**109a**:  $\overline{P}_n = 37$ ;  $D = 2,1$ ; **109b**:  $\overline{P}_n = 31$ ;  $D = 2,0$ ).

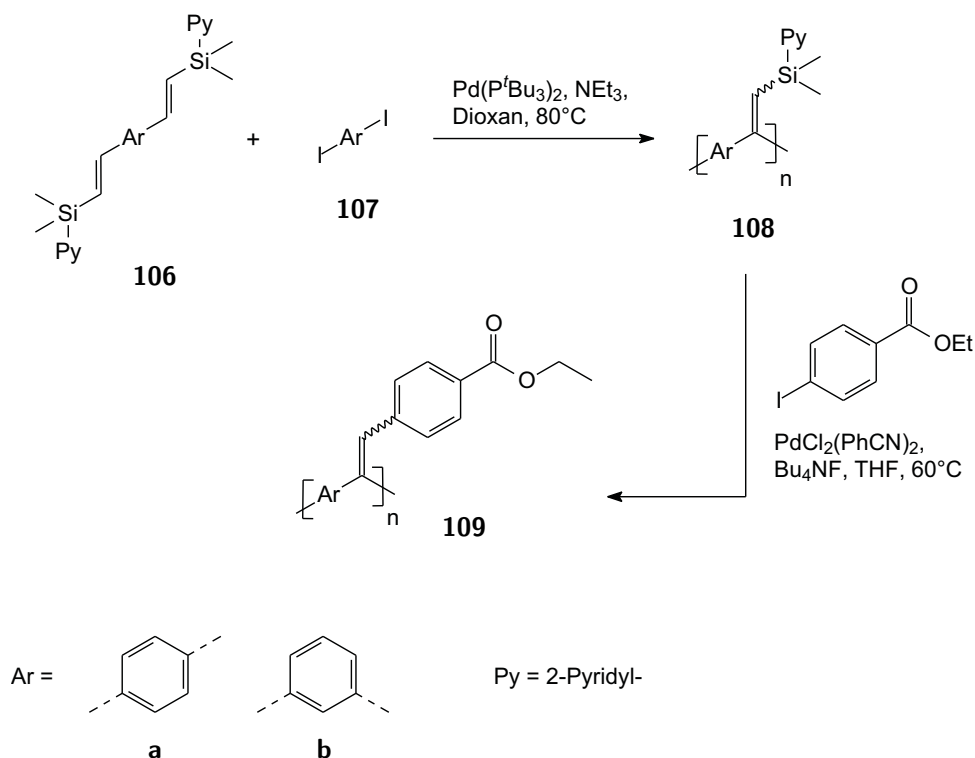


Abbildung 2.39: Im Gegensatz zum üblichen, linearen Substitutionsmuster der PPV [Poly(1,4-phenylen-1,2-vinylen)] besteht die Möglichkeit der Synthese von Poly(1,4-phenylen-1,1-vinylen)en **109** durch geeignete Wahl des katalytischen System in einer zweistufigen Synthese.

Eine weitere Kaskadenpolykondensation wurde durch Kombination der SUZUKI- und HECK-Reaktion durch NOBILE/SURANNA *et al.* verwirklicht, wobei Kalium(vinyltrifluoroborat) (**111**) als Ethenersatz verwendet wird.<sup>263–267</sup> Wie WHITING *et al.* an Vinylboronaten zeigen konnten, können entsprechende Reagenzien prinzipiell sowohl eine SUZUKI- als auch eine HECK-Reaktion eingehen.<sup>268,269</sup> Hingegen zeichnet Kalium(alkenyltrifluoroborate) eine hohe Selektivität hin zur SUZUKI-Reaktion aus.<sup>270–275</sup> Zur Anwendung kommt die SUZUKI-HECK-Kaskadenpolykondensation ausgehend vom Dibromfluoren (**110**) in der Synthese von Poly(fluorenvinylen)en (PFV) bzw. sich ableitenden Copolymeren (s. Abb. 2.40). Insbesondere ermöglicht sie die Einpolymerisation von Carbazol, die aufgrund der fehlenden Chinodimethanbildung bei der GILCH-Route ausgeschlossen ist. Des weiteren werden auch Dihalogenenbenzole wie **112** als Comonomer eingesetzt, wobei sich die Polymere durch moderate Polymerisationsgrade, jedoch geringe 1,1-Defektanteile auszeichnen (**114**:  $\overline{P}_n = 8$  bzw.  $\overline{N}_r = 24$ ;  $D = 2,1$ ;  $x(1,1) = 0,1$ ; GPC). Ein Vergleich der Kaskadenreaktion mit der klassischen Polykondensation kann an den PFV-Homopolymeren **113** angestellt werden. Auch hier weist das Kaskaden-Polykondensat einen geringen Polymerisationsgrad auf (Kaskadenreaktion:<sup>263</sup>  $\overline{P}_n = 18$  bzw.  $\overline{N}_r = 36$ ;  $D = 2,3$ ;  $x(1,1) = 0,04$ ; GPC und HECK-Reaktion<sup>276</sup>/R<sup>1</sup> = Hexyl:  $\overline{P}_n = 39$ ;  $D = 1,6$ ; GPC).

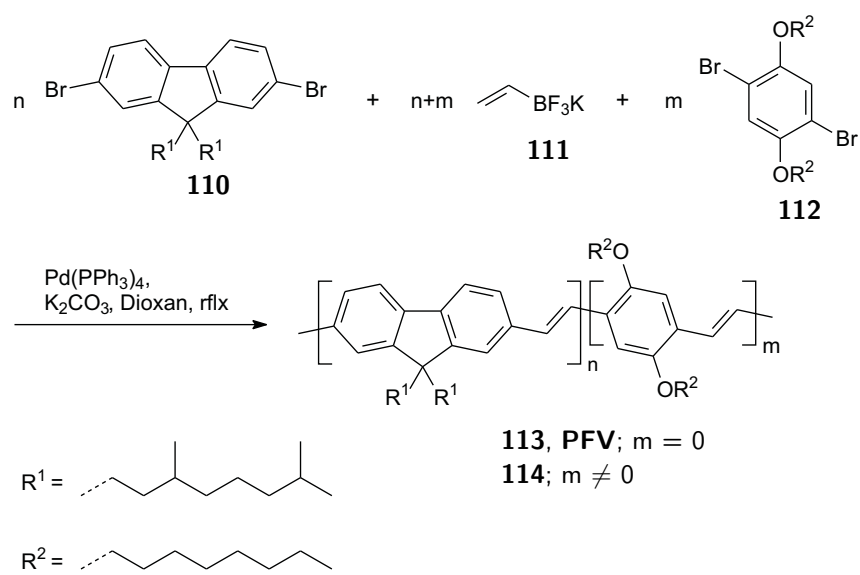


Abbildung 2.40: SUZUKI-HECK-Kaskadenpolykondensation zu Poly(fluorenvinylen) (**113, PFV**) unter Verwendung des Ethenäquivalents Kalium-(vinyltrifluoroborat) (**111**).

### 2.3.10 Multikomponenten-Polykondensationen

Bei klassischen palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen reagieren durch den Katalysator zwei Funktionalitäten (zwei "Komponenten") miteinander. Im Gegensatz hierzu stehen die Multikomponentenreaktionen. Hier wird zusätzlich eine dritte Komponente eingesetzt, die in den ursprünglichen Katalysezyklus eingreift.

Die HECK-Polykondensation kann auch als Mehrkomponenten-Polykondensation durchgeführt werden.<sup>277</sup> So kann der durch die oxidative Addition des Arylhalogenids entstandene Palladium(II)-Komplex in ein Allen inserieren. Unter Übertragung des Arylrestes an das *sp*-hybridisierte Kohlenstoffatom des Allens bildet sich ein  $\pi$ -Allylkomplex, der durch ein Nucleophil, die dritte Komponente, abgefangen werden kann. Wird das (*p*-Halogenphenyl)allen (**115**) in Gegenwart von Natrium(dialkyl)methylmalonaten **116** umgesetzt, so erhält man Polymere **117** mit substituierten Vinyleneinheiten (s. Abb. 2.41).<sup>278–281</sup> Diese sind aufgrund der Seitenketten gut löslich, und die Estergruppen sind Ausgangspunkt für vielseitige Funktionalisierung. Die Sterik des Nucleophils hat bedeutenden Einfluss auf den Polymerisationsgrad und das *E/Z*-Verhältnis (s. Tab. 2.3). Für einfache Reste können hohe Polymerisationsgrade erreicht werden, wohingegen für sterisch anspruchsvolle Substituenten nur Oligomere erhalten werden. Ebenso beträgt der *Z*-Anteil bis zu  $x(Z) = 0,76$  für voluminöse Reste wie Menthyl. Letztlich bedingen die sterische Hinderung der Reste eine Verdrehung und somit Verkürzung der Konjugationslänge in der Hauptkette.

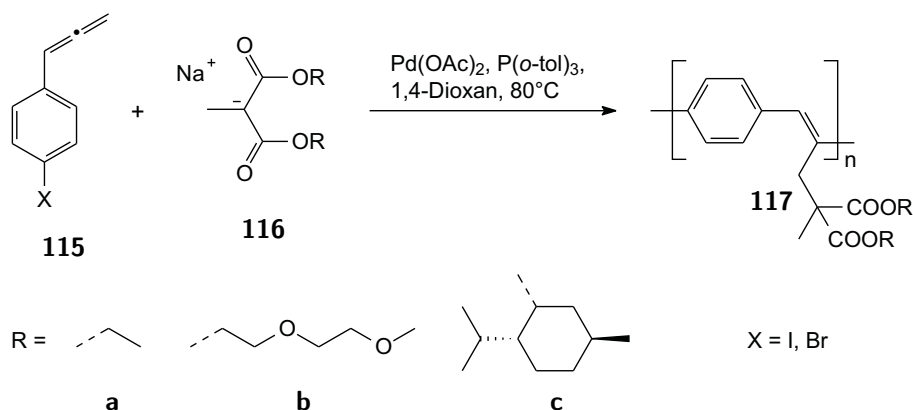


Abbildung 2.41: Multikomponenten-HECK-Polykondensation von (*p*-Halogenphenyl)allen (**115**; erste u. zweite Komponente) mit Nucleophilen wie Natrium(dialkyl)methylmalonaten **116** (dritte Komponente) unter Bildung von Poly(*p*-phenylenvinyl)en **117** mit Seitenkettensubstitution der Vinyleneinheit.

Eine weitere Multikomponenten-Polykondensation ist die Dreikomponenten-SUZUKI-Polykondensation.<sup>282</sup> Hierbei reagieren das Diiodid **42**, das Phenylendiborolat **118** und das Norbornadien (**119**) zunächst zum Precursorpolymer **120** (s. Abb. 2.42). Voraussetzung hierfür ist die Verwendung von Iodiden. Bromide hingegen füh-

Tabelle 2.3: Einfluß der Nucleophilsterik und des Arylhalogenids auf Polymereigenschaften bei der Dreikomponenten-HECK-Polykondensation (s. Abb. 2.41; AB-Funktionalisierung).

R	X	Funktionalisierung	$\overline{P}_n$	$D$	$x(E)$	Lit.
(a) Ethyl	I	AA-BB	75	2,0	-	279
(a) Ethyl	Br	AB	27	2,0	0,68	278
(b) Methoxyethoxyethyl	Br	AB	23	1,8	0,68	280
(c) (-)-Menthyl	Br	AB	9	1,6	0,24	281

ren zur Bildung von Poly(*p*-phenylen)en (PPP). Das Precursorpolymer verliert anschließend durch thermische Behandlung in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion Cyclopentadien unter Ausbildung von Vinyleneinheiten. Das auf diese Weise als bräunliches Pulver zugängliche Poly(*p*-phenylenvinyl) **71** weist jedoch nur einen geringen Polymerisationsgrad ( $\overline{P}_n = 6$ ;  $D = 1,6$ ; GPC) und Norbornen-Defekteinheiten auf. Die Synthesemethode stellt daher keine Alternative zu anderen Kupplungsreaktionen wie z.B. der HIYAMA-Polykondensation (s. Kap. 2.3.7) dar. Wird statt des Norbornadiens ein internes Alkin wie Tolan (**123**) verwendet, so werden Poly(*p*-phenylenvinyl)en mit entsprechenden Substituenten an der Vinylideneinheit gebildet (s. Abb. 2.43).<sup>283</sup> Die Kupplungsprodukte weisen jedoch nur geringe Polymerisationsgrade auf, so im Fall der Synthese von PPV **13**  $\overline{P}_n = 10$  (GPC).

Zu den palladiumkatalysierten Multikomponentenreaktionen zählt auch die Hydroarylierungspolykondensation.<sup>284</sup> Unter dieser Umsetzung wird die Addition eines Diiodids, z.B. **121**, an ein Dialkynylbenzol-Derivat **124** bei Verwendung eines Hydrid donors wie Natriumbenzylmalonat (**125**) verstanden (s. Abb. 2.44). Das Polykondensat besteht aus drei isomeren Wiederholungseinheiten (1,2-*E*/1,2-*E*; 1,2-*E*/1,1; 1,1/1,1) und besitzt einen moderaten Polymerisationsgrad ( $\overline{P}_n = 18$ ;  $D = 1,5$ ; GPC).



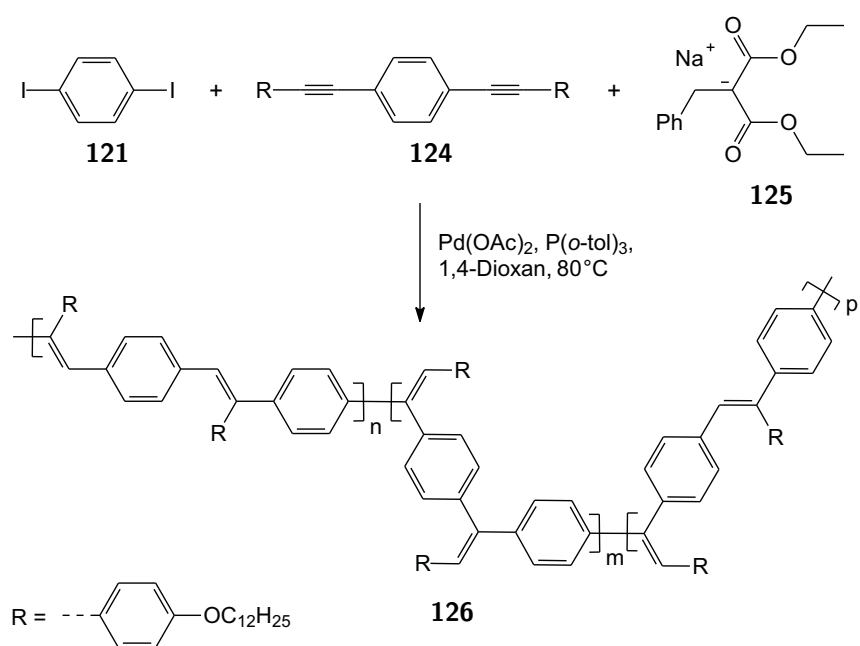


Abbildung 2.44: Palladiumkatalysierte Hydroarylierungspolykondensation zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinylene)n **126**, welche drei isomere Wiederholungseinheiten aufweisen.



### 3 Aufgabenstellung

Organische Leuchtdioden haben sich zu einem führenden Forschungsgebiet in der Beleuchtungs- und Bildschirmtechnik entwickelt. Der Grund hierfür liegt in den vielen Vorteilen gegenüber Konkurrenztechnologien. Im Vordergrund dieser Entwicklungen steht die Verwendung von polymeren Emitttermaterialien und hier insbesondere auch Poly(*p*-phenylenvinyl)en. Das Potential der Polymer-OLEDs kann momentan jedoch noch nicht voll ausgeschöpft werden, da Entwicklungsbedarf bezüglich der Energieeffizienz und des Ermüdungsverhaltens der Bauteile besteht. Die Ermüdung ist das Resultat sowohl chemischer wie physikalischer Prozesse im Material und seinen Grenzflächen. Diese können sich an den Grenzflächen oder im Materialvolumen und im Betrieb oder Ruhezustand unterscheiden. Eine wichtige Ursache für derartige Prozesse liegt in Defekten der Polymerstruktur. Defektstrukturen, d.h. konstitutionell andersartige Wiederholungseinheiten der Polymerketten, können sowohl physikalische als auch chemische Eigenschaften eines Materials verändern. So können sie die Morphologie beeinflussen, als Ladungsträgerfallen oder als reaktive Funktionalitäten wirken und auf diese Weise die Effizienz und Lebensdauer des Bauteils herabsetzen. Um die mit solchen Defekten verbundenen Prozesse eingehend untersuchen zu können, ist es von grundlegender Bedeutung, Kenntnisse zu deren exakter Konstitution zu besitzen. Im zweiten Schritt ist es dann ebenso wichtig Maßnahmen zur Unterdrückung der kritischsten Defekte zu finden. Diese hängen oft eng mit der gewählten Polymersynthese zusammen.

Eine wichtige Gruppe von Polyreaktionen zur Synthese elektrolumineszierender Funktionsmaterialien sind die palladiumkatalysierten Polykondensationen, darunter die HECK-Reaktion als häufiger Vertreter (s. Kap. 2.3.8). Es war daher eine zentrale Aufgabe in dieser Arbeit, die chemische Konstitution von HECK-Polykondensaten am Beispiel von seitenkettensubstituierten Poly(*p*-phenylenvinyl)en detailliert aufzuklären. Weiterhin soll die Beziehung zwischen spektroskopischen Eigenschaften der erhaltenen Polymere und der gewonnenen Strukturinformationen untersucht werden. Auf diese Weise sollte eine erste Bewertung der Ermüdungsrelevanz der Defekte ermöglicht werden.

Das zu untersuchende Polymer sollte einen strukturell einfachen Aufbau aufweisen, um gut interpretierbare NMR-Spektren zu ergeben. Überdies sollte ein Vergleich mit Polymeren, welche durch alternative Reaktionen synthetisiert werden, gewährleistet sein. PPV-Homopolymere mit 2,5-Dialkoxysubstitution ( $\text{PPV}(\text{OR})_2$ ) entsprechen diesen Vorgaben eines Referenzmaterials. Es galt daher zunächst, geeignete Monomersynthesen zu entwickeln, die eine leichte Verfügbarkeit der benötigten Ausgangsverbindungen mit synthetischer Variabilität vereinen. Die anschließende Po-

lykondensation führte zu weiteren synthetischen Fragestellungen. So bietet sich die Möglichkeit, durch Änderung der Reaktionsparameter oder des Katalysators Einfluß auf die polymere Struktur zu nehmen: Die Kontrolle der Defekte (z.B. 1,1-Defekt) sowie deren Konzentration und Verteilung ist ein wichtiger Schritt in die Richtung eines strukturperfekten Materials. Ein weiterer Aspekt war die Erhöhung des Polymerisationsgrades der Polykondensate. Sie weisen gewöhnlich geringere mittlere Molmassen auf, als vergleichbare Produkte aus Kettenwachstumsreaktionen. Demzufolge ist das Verhakungsnetzwerk der Makromoleküle schwächer ausgeprägt. Im Hinblick auf die Verwendung im elektronischen Bauteil ist deshalb die Erhöhung der Glasstemperatur und somit eine Steigerung der thermischen Stabilität erstrebenswert. Denn durch den elektrischen Betrieb können Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur des Funktionspolymers erreicht werden, infolgedessen Fließen und dadurch schnellere Ermüdung beobachtet werden können.

Neben der Vorgehensweise, die strukturelle Beschaffenheit der zu untersuchenden Polymere durch die Reaktionsbedingungen zu beeinflussen, sollte auch das Konzept überprüft werden, Defekte durch gezieltes Design des Monomers zu verhindern. Hierzu sollten die Reaktionspositionen des Monomers, die bei der Polykondensation zu Defektstrukturen führen, mit unreaktiven Resten substituiert werden. Es bestand daher die Notwendigkeit, entsprechend neue Monomere zu synthetisieren und deren HECK-Polykondensation zu untersuchen.

Im Zuge der Strukturaufklärung der HECK-PPV sollten auch Modellpolymere als Vergleichsverbindung mittels alternativer Polyreaktionen dargestellt werden. Diese Polymere sollten mit definierten 1,1-Defektkonzentrationen und -sequenzen, welche denen in PPV-HECK-Polykondensaten entsprechen, synthetisiert werden. Auch die Möglichkeit weitere Defekt-Wiederholungseinheiten in die Untersuchungen miteinzubeziehen sollte gegeben sein. Eine Voraussetzung hierfür war, daß die verwendete Polyreaktion die Synthese (fast) defektfreier Polymere ermöglicht, so daß Defektmonomere gezielt einpolymerisiert werden können. Die SUZUKI-Polykondensation entspricht diesen Anforderungen maßgeschneiderte Defekt-Modellpolymere darzustellen. Die optische und strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Polykondensate sollte einen tieferen Einblick in die Wirkung von unterschiedlichen Defektstrukturen erlauben.

Begleitend sollten auch Untersuchungen zur Pfropfung von HECK-Polykondensaten durchgeführt werden. Die Motivation hierfür war, ebenfalls wie bei der Erhöhung des Polymerisationsgrades der PPV, die Verbesserung der thermischen Stabilität der Emitterschicht im Bauteil. Daher sollten Pfropfungsreaktionen mit thermoplastischen Komponenten, die eine höhere Glasstemperatur aufweisen, vorgenommen werden. Im System liegen somit zwei Phasen vor, die entweder eine lumineszierende Funktion oder eine mechanisch/thermisch stabilisierende Aufgabe haben.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Synthese der Poly(*p*-phenylenvinyl)en durch Heck-Polykondensation

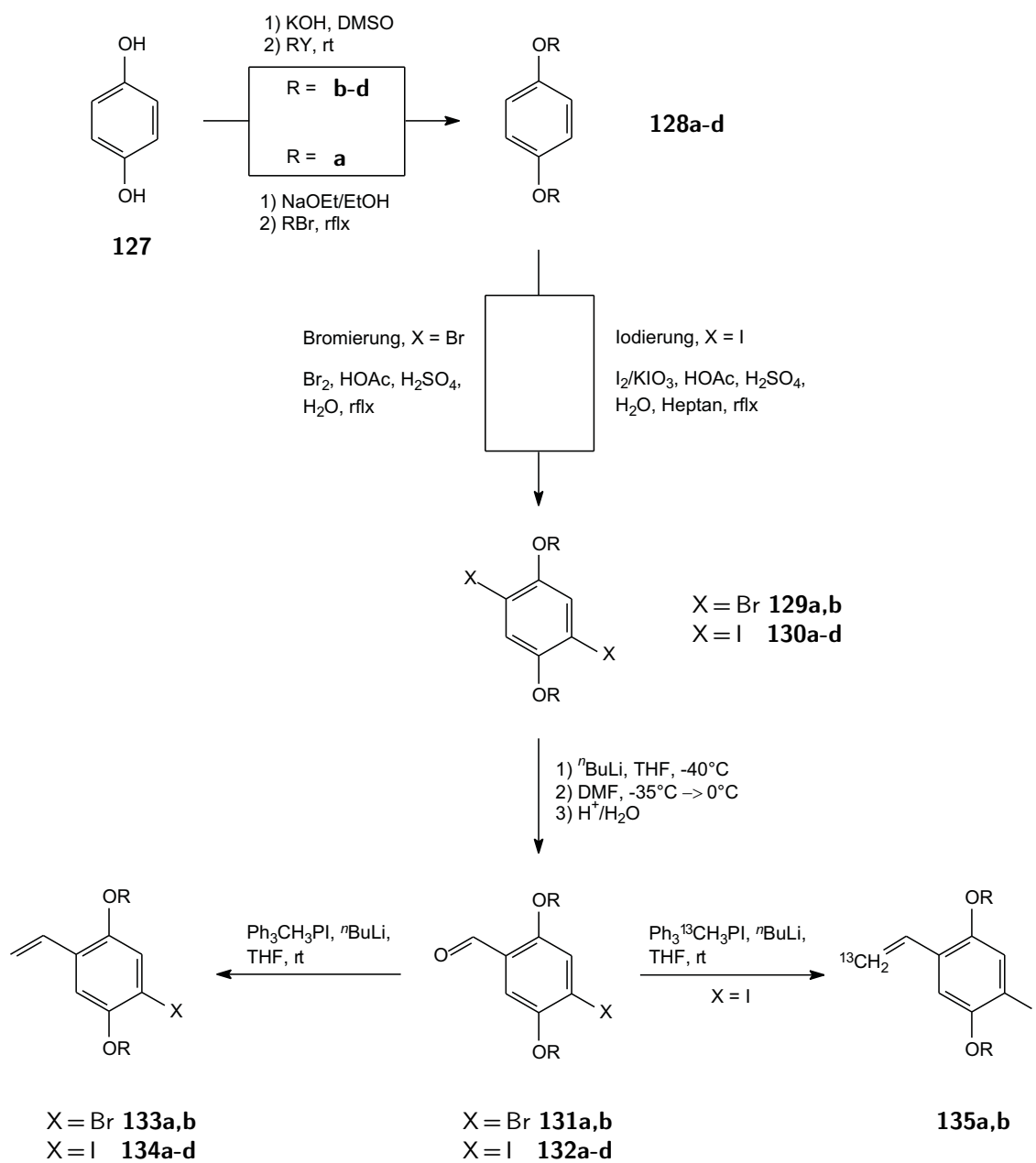
#### 4.1.1 Monomersynthesen

Aufgrund der im Molekül vorgegebenen Stöchiometrie der funktionellen Gruppen bei AB-Monomeren sind diese bei der Polykondensation (Stufenwachstumsreaktion) prinzipiell vorzuziehen. Auf diese Weise wird gemäß der CAROTHERS-Gleichung das zum Erreichen eines hohen Polymerisationsgrades notwendige 1/1-Verhältnis der funktionellen Gruppen sicher gewährleistet. Soll dieses Vorgehen auf die HECK-Polykondensation übertragen werden, so besteht die Notwendigkeit der Synthese von Halogenstyrolen.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde zur Darstellung der Monomere für Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenvinyl)en (PPV(OR<sub>2</sub>)) der Syntheseweg in Abb. 4.1 angewendet. Hierzu wurde zunächst Hydrochinon (**127**) mittels Alkylierungsreagenzien in die Diether **128** umgewandelt (WILLIAMSON-Synthese). Anschließend erfolgte die Halogenierung als elektrophile aromatische Substitution zu den 1,4-Dihalogen-2,5-dialkoxybenzolen (**129** u. **130**), woraufhin die Dihalogenide mittels BOUVEAULT-Formylierung in die entsprechenden 4-Halogen-2,5-dialkoxybenzaldehyde (**131** u. **132**) überführt wurden. Als letzter Syntheseschritt schloß sich die WITTIG-Alkenylierung der Benzaldehyde in die 4-Halogen-2,5-dialkoxystyrole (**133** bis **135**) an.

Die Darstellung des hexylsubstituierten Monomers **138** erfolgte prinzipiell analog dem Syntheseweg von alkoxysubstituierten Halogenstyrolen (s. Abb. 4.2). Ein Unterschied in den Syntheserouten bestand jedoch in der Darstellung der Dibromide: Im Fall von alkylsubstituierten Monomeren reagierte 1,4-Dichlorbenzol in einer KUMADA-Kupplung zu 1,4-Dialkylbenzolen, welche daraufhin zum 1,4-Dihalogen-2,5-dialkylbenzol (z.B. **136**), halogeniert wurden.

Die beiden beschriebenen Syntheserouten haben mehrere Vorteile, welche sie sehr attraktiv machen. So sind die Ausgangsverbindungen und verwendeten Reagenzien sehr kostengünstig. Ein weiterer Vorteil ist die Länge des Synthesewegs. Er umfasst nur vier Stufen und ermöglicht durch etablierte Reaktionen hohe Ausbeuten. Ebenso ist ein wichtiges Kriterium die hohe Variabilität. Im Vordergrund stehen hier die zentralen 1,4-Dihalogen-Zwischenprodukte **129**, **130** u. **136**. Ausgehend von ihnen ist neben der Synthese von AB-Verbindungen, auch die Darstellung von AA-BB-Monomeren möglich - die Dihalogenide selbst sind bereits bifunktionelle Monomere



Y = Br, OMs

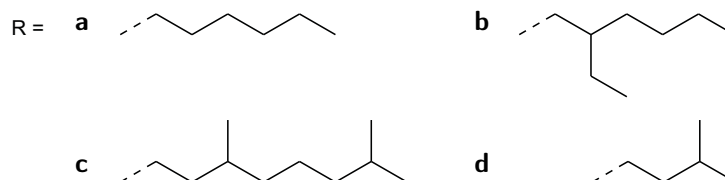


Abbildung 4.1: Synthese der 4-Halogen-2,5-dialkoxystyrole **133** bis **135**.

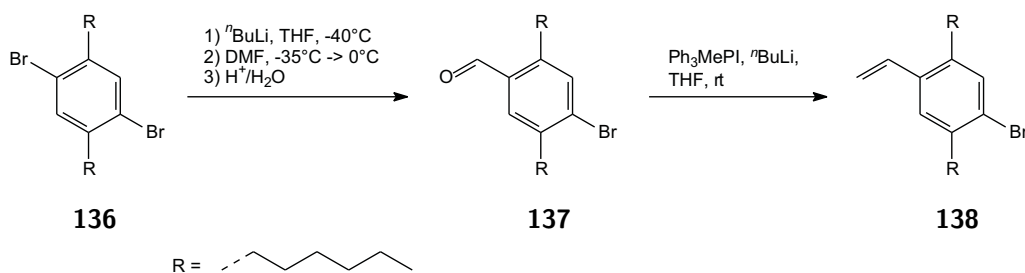


Abbildung 4.2: Synthese des 4-Brom-2,5-dihexylstyrol (**138**).

(HECK-PK: Abb. 4.29; SUZUKI-PK: Abb. 4.39 u. 4.44). Die Dihalogenide können jedoch auch andersweitig eingesetzt werden. Durch vielseitige Funktionalisierung sind sie z.B. Ausgangsverbindungen für Synthesewege zu Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen-(1-methylvinyl)] (PPMV(OHex)<sub>2</sub> s. Abb. 4.29) oder SUZUKI-Polykondensaten (s. Abb. 4.34 u. 4.35). Schließlich kann durch die gewählten Syntheserouten auch eine preiswerte <sup>13</sup>C-Markierung der Vinylenkohlenstoffatome vorgenommen werden. Hierbei erfolgt die Isotopenanreicherung in der  $\alpha$ -Position der Vinylgruppe durch Verwendung eines markierten Carbonyldonors in der BOUVEAULT-Formylierung zur Aldehyd-Monomervorstufe. Dahingegen kann die  $\beta$ -Position durch Verwendung eines markierten Phosphoniumsalzes (z.B. **145**) in der WITTIG-Reaktion vorgenommen werden (s. Kap. 4.1.1 u. 4.1.1). Diese Option ist im Hinblick auf Experimente zur Struktur- u. Mechanismusaufklärung von großem Interesse.

### Synthese der 1,4-Dialkoxybenzole

Die Darstellung der 1,4-Dialkoxybenzole **128** erfolgt durch nucleophile Substitution entsprechender Alkylhalogenide bzw. -mesylate mit dem Diphenolat des Hydrochinon (**127**) (s. Abb. 4.1). Da das Phenolat durch Luftsauerstoff oxidiert werden kann, ist das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre von Vorteil. Im wesentlichen werden in der Literatur zwei Synthesewege zu den Diethern beschrieben. Einerseits die Deprotonierung des Hydrochinons (**127**) mit Natriumethoxid in Ethanol, andererseits die Verwendung anorganischer Basen in aprotischen, polaren Lösungsmitteln (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/DMF oder KOH/DMSO). Im folgenden wurden beide Darstellungsmethoden eingesetzt, wobei im letzteren Fall die Kombination Kaliumhydroxid/Dimethylsulfoxid aufgrund der toxikologischen Eigenschaften des Lösungsmittels vorgezogen wurde. Im Gegensatz zum protischen System NaOEt/EtOH, wo die Umsetzung unter Rückflußbedingungen erfolgt, ist in aprotischen Lösungsmitteln Raumtemperatur ausreichend. Die erfolgreiche Synthese der Diether konnte im NMR-Spektrum einerseits aus der für die Symmetrie der *p*-Substitution typischen Signalanzahl andererseits durch die <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung zwischen Oxymethylenprotonen der Seitenkette und dem aromatischen, quartären Etherkohlenstoff belegt werden.

Zur Synthese von 1,4-Dihexoxybenzol (**128a**) wurde zunächst das Hydrochinon (**127**) durch Natriumethoxid in Ethanol deprotoniert. Nach der anschließenden Um-

setzung mit Hexylbromid unter Rückflußbedingungen, wäßriger Aufarbeitung und Umkristallisation wurde der Diether **128a** in einer Ausbeute von 78% erhalten.

Weiterhin wurden die dialkoxysubstituierten Benzole **128b-d** in Adaption einer Vorschrift von WRIGHTON *et al.* dargestellt. Hierbei wurde zuerst das Diphenolat mit Kaliumhydroxid in DMSO gebildet und anschließend mit dem Alkylbromid (Seitenketten b u. d) bzw. Alkylmesylat (Seitenkette c, Mesylatsynthese s. Kap. 4.1.1)<sup>285</sup> umgesetzt. Nach mehrstündiger Reaktion bei Raumtemperatur wurde wäßrig aufgearbeitet und die Rohprodukte nach unterschiedlichen Methoden gereinigt. Im Fall des 1,4-Di(3'-methylbutoxy)benzols (**128d**) wurde in Ethanol umkristallisiert, so daß eine Ausbeute von 84% erreicht wurde. Dahingegen wurde 1,4-Di(2'-ethylhexoxy)benzol (**128b**) in einer Ausbeute von 90% durch Vakuumdestillation erhalten. Die Reinigung des 1,4-Di(3',7'-dimethyloctoxy)benzols (**128c**) gestaltete sich am anspruchsvollsten. Zunächst wurden Nebenprodukte und Lösungsmittelreste im Vakuum destillativ entfernt, woraufhin der Rückstand an Kieselgel mit einem Toluol/Hexan-Gemisch chromatographisch aufgetrennt wurde. Auf diese Weise wurde der Diether **128c** mit einer Ausbeute von 91% isoliert.

Die NMR-Messungen bestätigten die Konstitution der Zielstrukturen. So besitzen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgrund der hohen Symmetrie durch die zweifache Substitution nur ein Aromatensignal. Von zentraler Bedeutung sind die charakteristischen chemischen Verschiebungen der Aromaten- und Oxymethylenprotonen der Alkylseitenketten. Alternativ kann die Veretherung durch Vergleich der Signalintensitäten von aromatischen Protonen und Oxymethylenprotonen nachgewiesen werden.

### Synthese des 3,7-Dimethyloctylmesylat

Um Poly(*p*-phenylenvinylene) mit guter Löslichkeit und Filmbildung zu erhalten werden häufig verzweigte laterale Substituenten verwendet. Ein etablierter Vertreter ist der 3,7-Dimethyloctoxy-Rest. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Synthese von dialkoxysubstituierten PPVs die Seitenketten in der ersten Monomervorstufe, den 1,4-Dialkoxybenzolen (**128**) eingeführt (s. Abb. 4.2). Die Darstellung der Diether **128** erfolgte durch nucleophile Substitution ausgehend von Hydrochinon (**127**). Üblicherweise werden hierfür die entsprechenden Bromide als Alkylierungsmittel zur Einführung der Seitenketten eingesetzt. Im Hinblick auf eine eventuelle spätere, praktische Nutzung wurde im Fall der 3,7-Dimethyloctoxy-Seitenkette hierauf verzichtet und stattdessen die Synthese ausgehend vom 3,7-Dimethyloctanol (**139**) durchgeführt, da dieser eine preiswerte Alternative zum Bromid darstellt. In der Literatur sind im wesentlichen zwei Reaktionswege ausgehend von Seitenkettenalkoholen zu finden: Zum einen die direkte Alkylierung der Phenole mittels MITSUNOBU-Reaktion, wobei jedoch geringe Ausbeuten erhalten werden.<sup>286</sup> Zum anderen die Konvertierung des Alkohols in das Bromid mittels Triphenylphosphan und Brom mit moderaten Ausbeuten.<sup>287</sup> Als Alternative zu diesen Synthesewegen wurde die Mesylierung des Seitenkettenalkohols in Adaption einer Vorschrift von KAKINUMA *et al.* vorgenommen.<sup>288</sup> Hierbei wurde Mesylchlorid in Gegenwart von Triethylamin bei 0 °C in Dichlormethan mit 3,7-Dimethyloctanol (**139**) alkoholysiert (s. Abb. 4.3).

Nach wäßriger Aufarbeitung wurden verbliebene Edukte destillativ abgetrennt und der Destillationsrückstand, das 3,7-Dimethyloctylmesylat (**140**), in einer Ausbeute von 79% erhalten, um direkt für weitere Synthesen verwendet zu werden.

Der Erfolg der Synthese konnte durch Vergleich der Signalintensitäten der 3-Methyl- und *S*-Methylprotonen bewiesen werden.

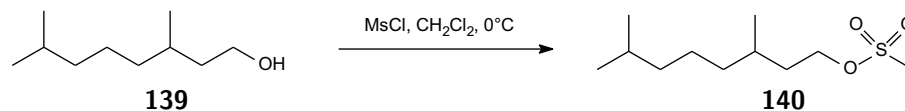


Abbildung 4.3: Synthese des 3,7-Dimethyloctylmesylat (**140**) durch Alkoholyse von Mesylchlorid mit 3,7-Dimethyloctanol (**139**).

### Synthese der 1,4-Dibrom-2,5-dialkoxybenzole

Die Synthese der 1,4-Dibrom-2,5-dialkoxybenzole (**129**) erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von MEIER *et al.* ausgehend von den Diethern **128** als klassische elektrophile aromatische Substitution (s. Abb. 4.1).<sup>289</sup> Durch die aktivierende Wirkung der Ethersubstituenten können die Aromaten **128** ohne Verwendung zusätzlicher Katalysatoren bromiert werden. So wurden die Dialkoxybenzole **128a,b** direkt mit zwei Äquivalenten Brom im Essigsäure/Natriumacetat-Puffer umgesetzt. Nach Zerstörung überschüssigen Broms und Entfernung wasserlöslicher Komponenten wurde das erhaltene Rohprodukt je nach Seitenkette unterschiedlich gereinigt. Für 1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzol (**129a**) schloß sich eine Umkristallisation in Ethanol mit einer Ausbeute von 77% an. Dahingegen wurde das 1,4-Dibrom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**129b**) destilliert und in einer Ausbeute von 54% erhalten.

Die zweifache Bromsubstitution war anhand des Massenpeaks und dessen Isotopenverteilung im Massenspektrum und der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen im NMR-Spektrum zu belegen.

### Synthese der 1,4-Diiod-2,5-dialkoxybenzole

Analog der Bromierung der Diether **128** erfolgte die Iodierung als elektrophile Substitution mit einer angepaßten Vorschrift von WRIGHTON *et al.*<sup>285</sup> Hierzu wurden die 1,4-Dialkoxybenzole **128** in Essigsäure/Schwefelsäure/(Heptan)-Lösung mit Iod und Kaliumiodat über mehrere Tage hinweg unter Rückfluß umgesetzt (s. Abb. 4.1). Es hat sich gezeigt, daß das umweltgefährdende und sehr toxische Tetrachlormethan durch Heptan ersetzt werden kann, um in den Kühler sublimiertes Iod zu lösen und in die Reaktionsmischung zurückzuführen. Nach der Entfernung von überschüssigem Iod und wäßriger Aufarbeitung wurden die erhaltenen Rohprodukte je nach Seitenkettensubstitution unterschiedlich gereinigt. Im Fall des 1,4-Diiod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) schloß sich eine Umkristallisation in Methanol mit einer Ausbeute von 55% an. 1,4-Diiod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130d**) wurde in Ethanol umkristallisiert und in einer Ausbeute von 71% erhalten. Dahingegen wurden die flüssigen Diiodide **130b,c** säulenchromatographisch mit Toluol/Hexan-Gemischen

abgetrennt. So wurden 1,4-Diod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**130b**) mit 49% und 1,4-Diod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (**130c**) mit 47% Ausbeute isoliert. Die moderaten Ausbeuten der Iodierung waren auf die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Anhand der Reaktion von **128c** konnte gezeigt werden, daß die mit den gewählten Reaktionszeiten verbundenen Ausbeuten einen Kompromiss darstellen. So konnte bei einer Verlängerung der Reaktionszeit auf sieben Tage die Ausbeute an **130c** auf 64% gesteigert werden.

Strukturbeweise wurden wie bei den Dibromiden (s. Kap. 4.1.1) mittels Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren geführt.

### Synthese der seitenkettensubstituierten 4-Halogenbenzaldehyde

Zur Darstellung der seitenkettensubstituierten *p*-Halogenbenzaldehyde **131**, **132** und **137** wurde eine BOUVEAULT-Formylierung nach einer abgeänderten Vorschrift von MEIER *et al.*<sup>290</sup> durchgeführt (s. Abb. 4.1 u. 4.2). Zunächst wurde an den Dihalogeniden **129**, **130** bzw. **136** ein Halogen/Metall-Austausch mit einem Äquivalent Butyllithium bei  $-40^\circ\text{C}$  in Diethylether vorgenommen. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde der entstandene Lithioaromat unter anfänglicher Kühlung auf  $-40^\circ\text{C}$  mit *N,N*-Dimethylformamid als Formylierungsreagenz umgesetzt. Die darauffolgende saure Hydrolyse der Zwischenprodukte setzte die entsprechenden Benzaldehyde frei.

An dieser Stelle muß auf das Potential der Reaktion bei der Synthese isotonenangereicherter Monomere hingewiesen werden. Wird das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe mit der WITTIG-Reaktion eingeführt, so besteht nach Abwägung der Kosten auf dieser Stufe der Monomersynthese die Möglichkeit der  $\alpha$ -Vinylkohlenstoff-Markierung. Für diesen Fall wäre Dimethylformamid mit gelabeltem Carbonylkohlenstoff einzusetzen.

Neben den gewünschten Hauptprodukten, den substituierten Benzaldehyden (AB-Produkt), fand jedoch auch die zweifache Formylierung zu den Terephthaldialdehyden (AA-Produkt) statt. Zu erkennen sind diese an der intensiv gelben Farbe der Rohprodukte. Im Hinblick auf das streng einzuhaltende äquimolare Stoffmengenverhältnis der Monomere bei der abschließenden Polykondensation war bereits hier auf eine sehr gute Trennung der AA- und AB-funktionalisierten Verbindungen zu achten. Im besonderen bei der Synthese des Benzaldehyds **131a** mußte darüber hinaus die Abtrennung des unverbrauchten Eduktes gewährleistet sein. Der Grund hierfür liegt im nächsten Syntheseschritt, der WITTIG-Reaktion. Das synthetisierte Styrol wies einen identischen Retentionsfaktor wie das Dibromid auf. Aufgrund dessen war eine chromatographische Trennung nicht mehr möglich, so daß die AB-Monomere mit Abbruchreagenzien (in diesem Fall AA-Monomere) verunreinigt waren. Die Reinigung durch Umkristallisation genügte diesen Anforderungen nicht, da die Seitenketten das Kristallisationsverhalten dominieren. Aus diesen Gründen mußte die Stofftrennung mittels Säulenchromatographie erfolgen. So erhielt man durch Auftrennung an Kieselgel als stationäre Phase und mit Toluol/Hexan-Eluenten Ausbeuten von 70% und 80% an Halogendialkoxybenzaldehyden für Brom- bzw. Iodsubstitution (s. Tab.



4.1). Vergleicht man die Reaktionen ausgehend von Iodiden, so wird ersichtlich, daß die Seitenketten keinen Einfluß auf die Lithiierung oder den nucleophilen Angriff auf das DMF haben.

Die NMR-Spektren zeigen aufgrund der unsymmetrischen Verbindungsstruktur für die nun nichtäquivalenten Seitenketten teilweise doppelte Signalsätze. Als eindeutige Strukturbeweise sind jedoch die Signale der Aldehydprotonen ( $\delta_H \approx 10,41$ ) bzw. der Carbonylkohlenstoffe ( $\delta_C \approx 189,2$ ) der Formylgruppe zu werten.

Tabelle 4.1: Ausbeuten der BOUVEAULT-Reaktion zur Synthese seitenkettensubstituierter *p*-Halogenbenzaldehyde **131**, **132** u. **137**.

X	A(OHex)/%	A(OEH)/%	A(O <sup>i</sup> Dec)/%	A(O <sup>i</sup> Pe)/%	A(Hex)/%
Br	66 ( <b>131a</b> )	69 ( <b>131b</b> )	-	-	75 ( <b>137</b> )
I	83 ( <b>132a</b> )	84 ( <b>132b</b> )	78 ( <b>132c</b> )	84 ( <b>132d</b> )	-

### Synthese der Methyl-triphenylphosphoniumiodide (MTPPI)

Für die WITTIG-Reaktion wird ein Phosphoniumsalz, welches zum Phosphorylid deprotoniert wird, als Überträger des Kohlenstoffnucleophils benötigt. Da im vorliegenden Fall eine terminale C-C-Doppelbindung gebildet werden soll, handelt es sich um Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**, **MTPPI**). Die Darstellung erfolgte durch nucleophile Substitution an Iodmethan (**142**) mit Triphenylphosphan (**141**) in Diethylether bei Raumtemperatur und unter Lichtabschluß (s. Abb. 4.4) in Anlehnung an eine Vorschrift von CASTRILLÓN *et al.*<sup>291</sup> Das hierbei entstehende Phosphoniumsalz fiel als reiner Niederschlag aus und mußte daher nicht weiter aufgereinigt werden. Analog wurde für die Synthese des <sup>13</sup>C-angereicherten Salzes **145** das markierte Iodmethan **143** eingesetzt. Die erhaltenen Ausbeuten waren mit 96% für die Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung und 83% für das <sup>13</sup>C-markierte Phosphoniumsalz sehr hoch.

Die Zielstrukturen können anhand der Existenz der charakteristischen <sup>1-4</sup>*J*<sub>C,P</sub>- und <sup>1</sup>*J*<sub>H,P</sub>-Kopplungen im <sup>13</sup>C- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt werden. Zusätzlich zeigt das isotoopenmarkierte MTPPI (**145**) die <sup>1</sup>*J*<sub>C,P</sub>-Kopplung auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum.

### Synthese der seitenkettensubstituierten 4-Halogenstyrole

Als letzter Schritt der Monomersynthese erfolgte die Alkenylierung. Zur Umwandlung der Aldehydfunktion in die C-C-Doppelbindung wurde die klassische WITTIG-Reaktion angewendet (s. Abb. 4.1 u. 4.2). Die Synthese des hierfür benötigten Reagenzes, des Phosphoniumsalzes als Phosphorylidprecursor, gestaltete sich wegen der erforderlichen terminalen Doppelbindungsfunktion als unproblematisch (s. Kap. 4.1.1). Auf diese Weise konnte auch sehr einfach die Isotopenmarkierung des  $\beta$ -Vinylkohlenstoffatoms erfolgen.

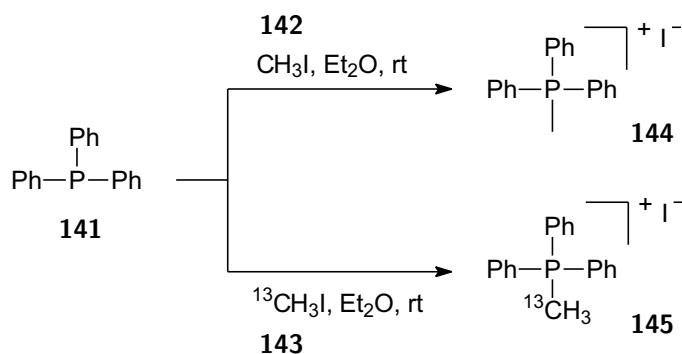


Abbildung 4.4: Synthese des Methyl-triphenylphosphoniumiodids (**144**, **MTPPI**) und dessen isopenangereicherten Variante **145** durch nucleophile Substitution an Iodmethan (**142** u. **143**).

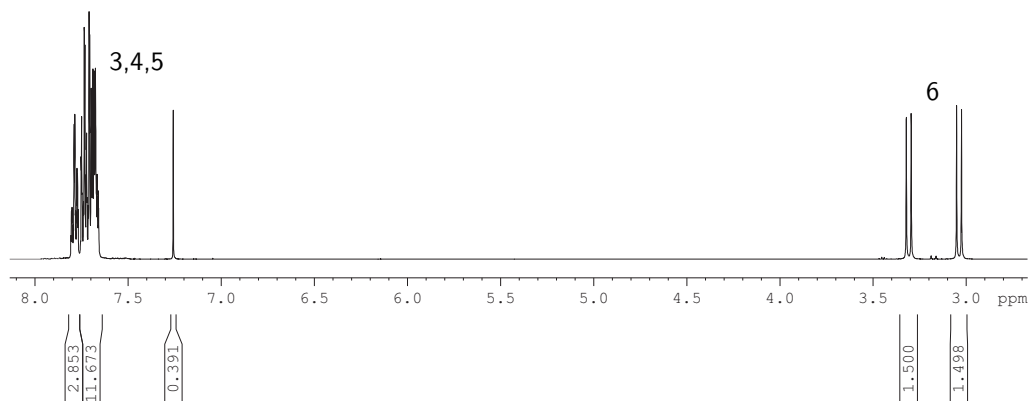
Die Durchführung der Synthese orientierte sich an einer Vorschrift von *Hawker et al.*<sup>292</sup> Zunächst wurde das Phosphor-Ylid durch Deprotonierung des Methyl-triphenylphosphoniumsalzes (**144**) in THF bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  mit Butyllithium dargestellt. Nach der Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das Kohlenstoffnucleophil zuerst unter erneuter Kühlung auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  dann unter Erwärmung auf Raumtemperatur mit den Benzaldehyden **131**, **132** oder **131** umgesetzt. Nach erfolgter Hydrolyse wurden die Rohprodukte nach unterschiedlichen Methoden aufgereinigt. 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) wurde durch Ausfrieren aus der Hexanlösung von Verunreinigungen befreit und in einer Ausbeute von 66% erhalten. Da die Umkristallisation zu einem größeren Ausbeuteverlust führte, war die Säulenchromatographie auch für die Feststoffe als Aufreinigungsmethode vorzuziehen, wobei sich die Polarität der verwendeten Toluol/Hexan-Gemische nach der Seitenkettensubstitution richtet. Schließlich wurden die 4-Halogenstyrole in guten Ausbeuten zwischen 66% und 82% erhalten (s. Tab. 4.2).

Tabelle 4.2: Ausbeuten der WITTIG-Reaktion zur Synthese von 4-Halogen-2,5-dialkoxystyrolen **133** bis **135**; \*Umkristallisation.

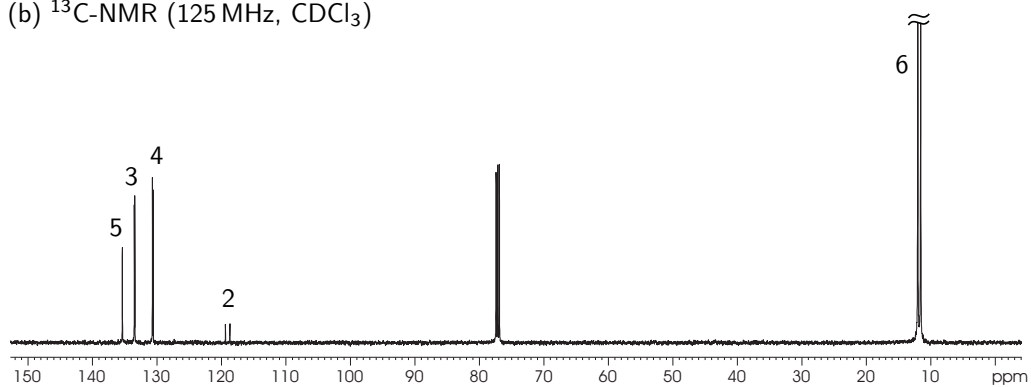
	$A(\text{OHex})/\%$	$A(\text{OEH})/\%$	$A(\text{O}^i\text{Dec})/\%$	$A(\text{O}^i\text{Pe})/\%$	$A(\text{Hex})/\%$
I	77 ( <b>134a</b> )	80 ( <b>134b</b> )	66 ( <b>134c</b> )	76 ( <b>134d</b> )	-
I ( $^{13}\text{C}$ )	76 ( <b>135a</b> )	72 ( <b>135b</b> )	-	-	-
Br	66 ( <b>133a</b> )*	74 ( <b>133b</b> )	-	-	82 ( <b>138</b> )

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Styrole mit natürlicher Isotopenverteilung weisen durch die Vinylfunktion die typischen Multiplettsignale der *E*-, *Z*- und geminalen Alkenprotonen ( $\delta_{\text{H}} = 5,28; 5,75; 6,98$ ) und deren Kopplungen auf. So betragen für das exemplarische 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) die vicinalen  $^3J_{\text{H,H}}(\text{E})$ - und  $^3J_{\text{H,H}}(\text{Z})$ -Kopplungen 17,8 Hz bzw. 11,2 Hz, und überdies hinaus ist auch die geminale Kopplung mit  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3\text{ Hz}$  meßbar. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den iod-

(a)  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



(c)  $^{31}\text{P}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

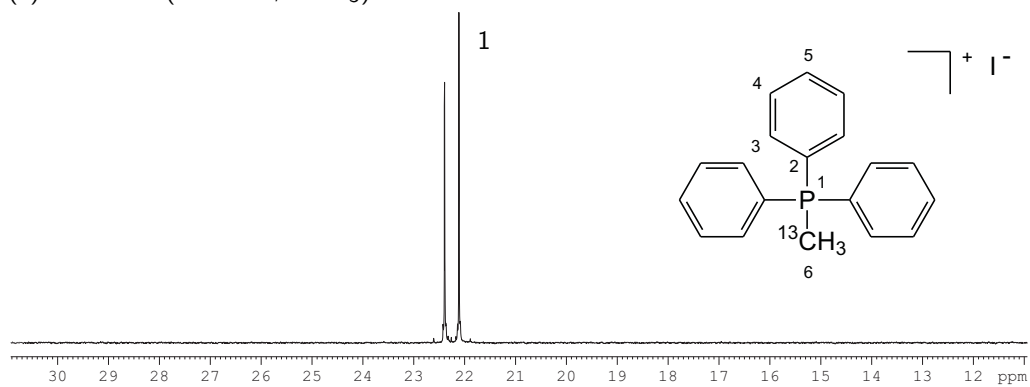
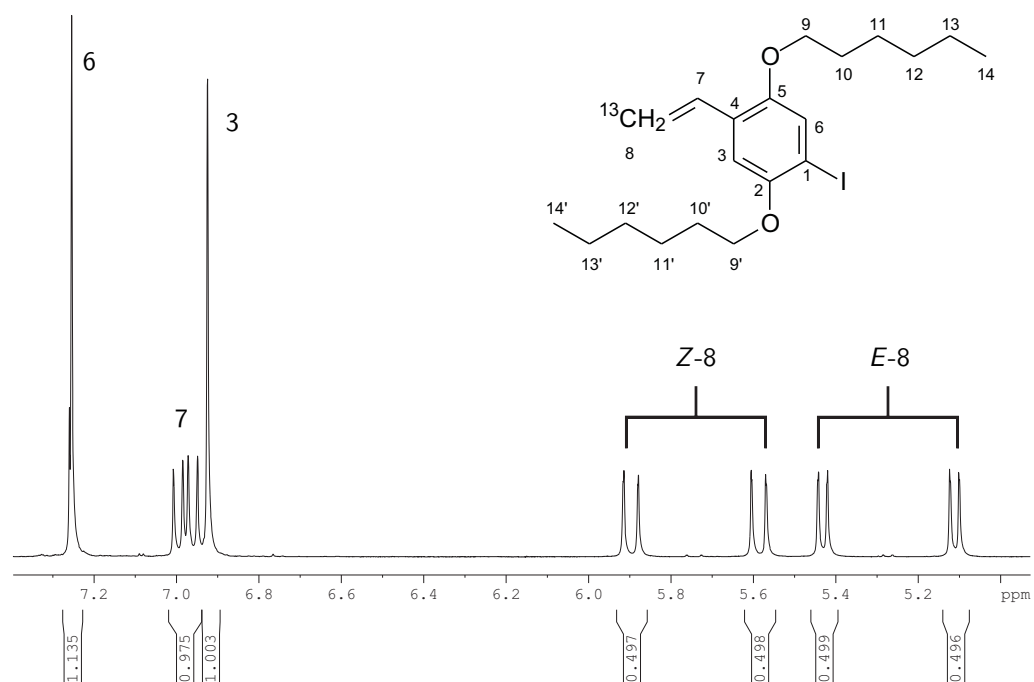


Abbildung 4.5: NMR-Spektren des isotopenmarkierten ( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodids (**145**).

(a)  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

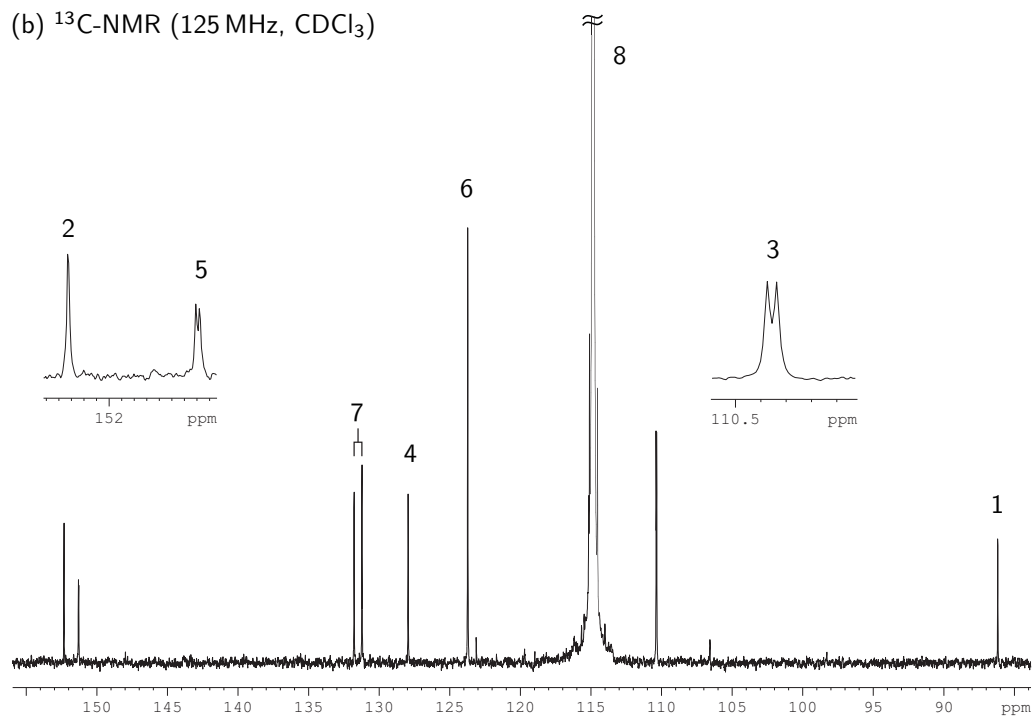


Abbildung 4.6: NMR-Spektren des aromatischen und olefinischen Bereichs von 4-Iod-2,5-dihexoxy-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )styrol (**135a**).

und bromsubstituierten Styrolen besteht in der Größe der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen. So macht sich hier die Iodsubstitution in einer Tieffeldverschiebung im Vergleich zur Bromverbindung bemerkbar. Dahingegen ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Signal des iodsubstituierten Kohlenstoffs im Vergleich stark hochfeldverschoben ( $\delta_{\text{C}} = 86,2$ ). Allen synthetisierten Styrolen sind jedoch die vinylischen Kohlenstoffsignale bei  $\delta_{\text{C}} = 131,5$  und  $114,9$  gemeinsam.

Wurde die WITTIG-Reaktion mit dem  $^{13}\text{C}$ -angereicherten MTPPI durchgeführt, so kann die Markierung des  $\beta$ -Kohlenstoffs in den Iodstyrolen **135** anhand der charakteristischen Kopplungen nachgewiesen werden. Durch den hohen Anreicherungsgrad im Vergleich zur natürlichen Isotopenverteilung sind sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR- als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Aufspaltungsmuster vorhanden (s. Abb. 4.6). Aufgrund dessen kann bei 4-Iod-2,5-dihexoxy- $(\beta\text{-}^{13}\text{C})$ styrol (**135a**) für die *E*- und *Z*-Vinylprotonen ein Dreifachdublett-(ddd)-Signal beobachtet werden, was auf die zusätzliche Kohlenstoff-Wasserstoff-Kopplung mit  $^1J_{\text{C,H}} = 157,6$  Hz zurückzuführen ist. Weiterhin zeigen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen die Kopplungen über eine Bindung  $^1J_{\text{C,C}} = 70,6$  Hz und über drei Bindungen mit  $^3J_{\text{C,C}} = 3,3$  Hz zum aromatischen Kohlenstoff  $\text{C}^3$  sowie  $^3J_{\text{C,C}} = 4,7$  Hz zum ethersubstituierten Kohlenstoff ( $\text{C}^5$ ). Die Kopplung über zwei Bindungen  $^2J_{\text{C,C}}$  wird nicht aufgelöst.

## 4.1.2 Heck-Polykondensate

### Strukturaufklärung der Heck-Polykondensate

Um belastbare Aussagen zum Ermüdungsverhalten von elektrolumineszierenden Materialien zu treffen, ist die detaillierte Kenntnis der molekularen Struktur zwingend notwendig. Insbesondere Defektstrukturen, d.h. konstitutionell abweichende Wiederholungseinheiten der Polymerkette, können die Eigenschaften der Polymere beeinflussen. Durch die Kenntnis dieser Defekte wird zunächst ein tieferes Verständnis der Polymerstruktur im nichtermüdeten Zustand erreicht. Auf dieser Basis können dann Änderungen der chemischen Struktur erkannt und so eine Interpretation der Ermüdungsprozesse des Polymers im elektronischen Bauteil ermöglicht werden.

Im Fall der HECK-Polykondensation ist eine umfassende Strukturaufklärung der Poly(*p*-phenylenvinyl)en bisher ausgeblieben. Eine Erklärung hierfür mag in der Schwierigkeit liegen, die Defektstrukturen aufgrund ihrer geringen Konzentration aufzuklären. Da die HECK-Reaktion selbst eingehend untersucht wurde, wurden Defekte der polymeren Struktur zunächst von HEITZ *et al.* aufgrund von niedermolekularen Modellreaktionen abgeleitet (s. Abb. 2.28).<sup>196,197</sup> Erste direkte Strukturinterpretationen von Poly(phenyl-*p*-phenylenvinyl) und Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-*p*-phenylenvinyl] wurden ebenfalls durch Vergleich mit Modellverbindungen vorgenommen. Wie im weiteren gezeigt wird, ist diese Methode unzureichend. Darüberhinaus wurden neben den <sup>1</sup>H-NMR-Messungen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wegen den erschwerten Meßbedingungen stets vernachlässigt. Ein Fortschritt wurde von NISHIDE *et al.* durch die <sup>13</sup>C-Isotopenanreicherung erreicht.<sup>182</sup> Die Untersuchungen an Poly(4-hexoxy-1,2-phenylenvinyl) sind aufgrund der einfachen Seitenkettensubstitution, aber insbesondere durch die *ortho*-Verknüpfung, nicht auf die in OLEDs zumeist verwendeten Poly(*p*-phenylenvinyl)en übertragbar. Durch die abweichende Substitution der Phenylstruktureinheit wird eine sehr unterschiedliche Sterik bedingt, wenngleich auch hier 1,1-Verknüpfungen vorhanden sind.

Im folgenden wurde daher eine grundlegende Strukturaufklärung auf Basis der NMR-Spektroskopie angestrengt. Als Modellverbindung wurde das Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinyl) (**149a**, PPV(OHex)<sub>2</sub>) bzw. dessen <sup>13</sup>C-markiertes Homolog **158a** (<sup>13</sup>C-PPV(OHex)<sub>2</sub>) ausgewählt. Die Homopolymere zeichnen sich durch eine symmetrische und einfache (unverzweigte) Seitenkettensubstitution aus, so daß zu komplexe NMR-Spektren vermieden werden. Durch die Isotopenmarkierung kann neben der unmittelbaren Steigerung der Signalintensität der angereicherten Strukturelemente, auch wertvolle Information durch die hervorgerufenen Kopplungen zu benachbarten Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen erhalten werden. Die Synthese wurde in beiden Fällen ausgehend von den Iodstyrolen **134a** bzw. **135a** durchgeführt (s. Abb. 4.18 u. 4.28).

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren** Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Poly(2,5-dihexoxy-*p*-phenylenvinyl) (**149a**) gliedert sich in zwei Bereiche: Den aromatischen/alkenylischen Bereich der konjugierten PPV-Hauptkette und den Bereich chemischer Verschiebungen von

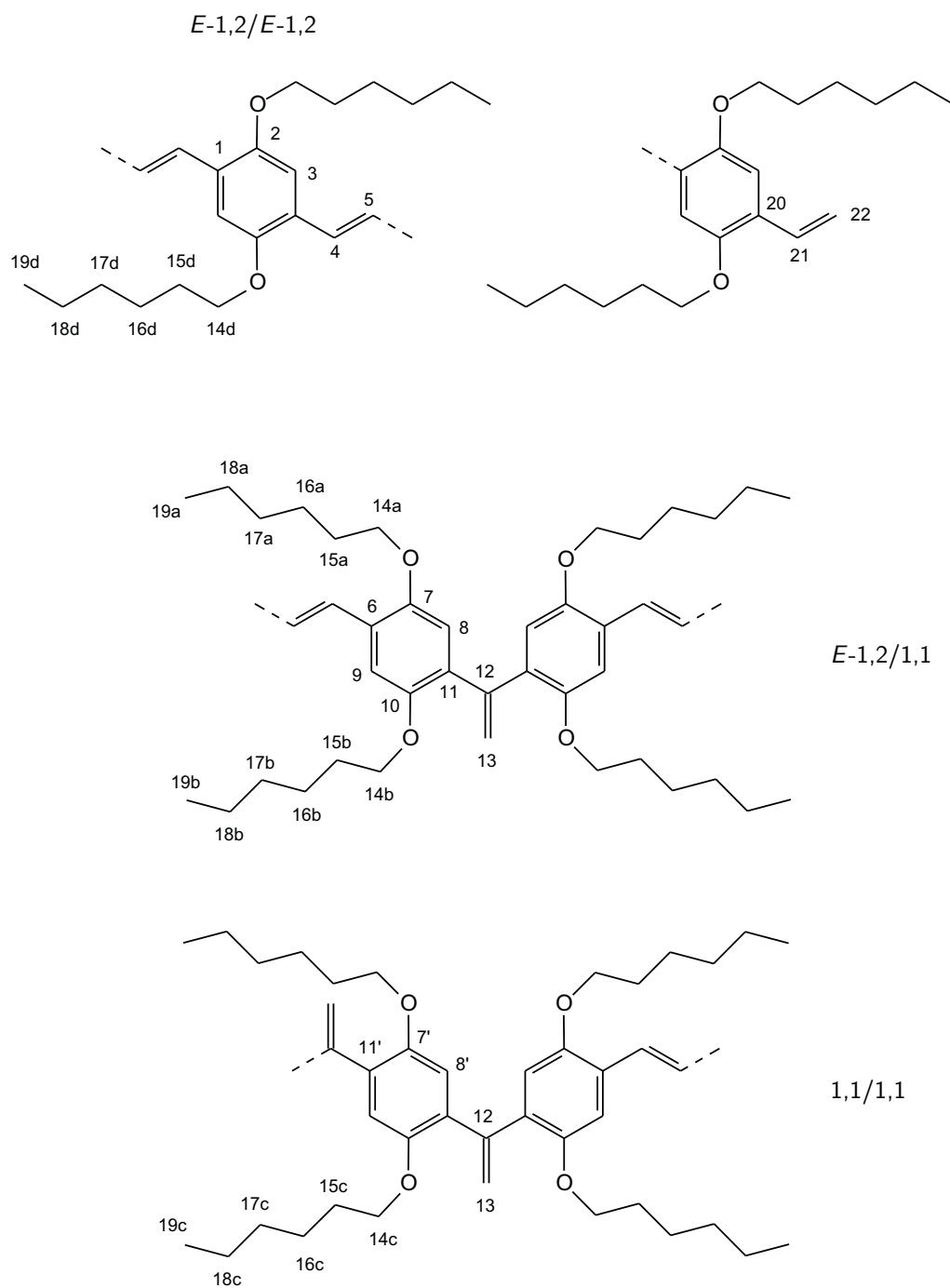


Abbildung 4.7: Signalzuordnung des PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) für die NMR-Spektroskopie.

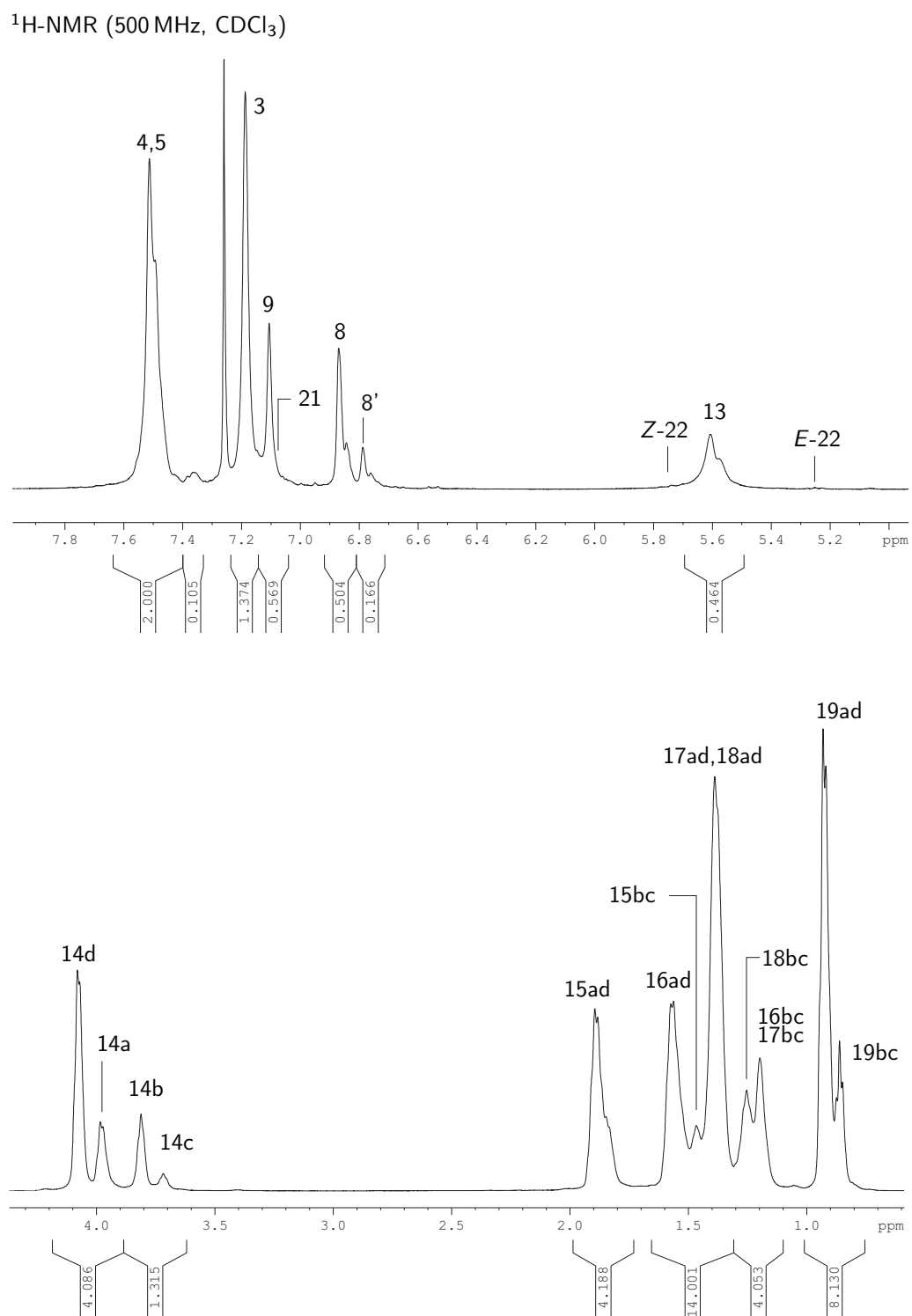


Abbildung 4.8: Aromatischer/alkenylischer Bereich bzw. Seitenketten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch HECK-Polykondensation synthetisierten Poly-(2,5-dihexoxy-1,4-phenylvinylene) (**149a**).



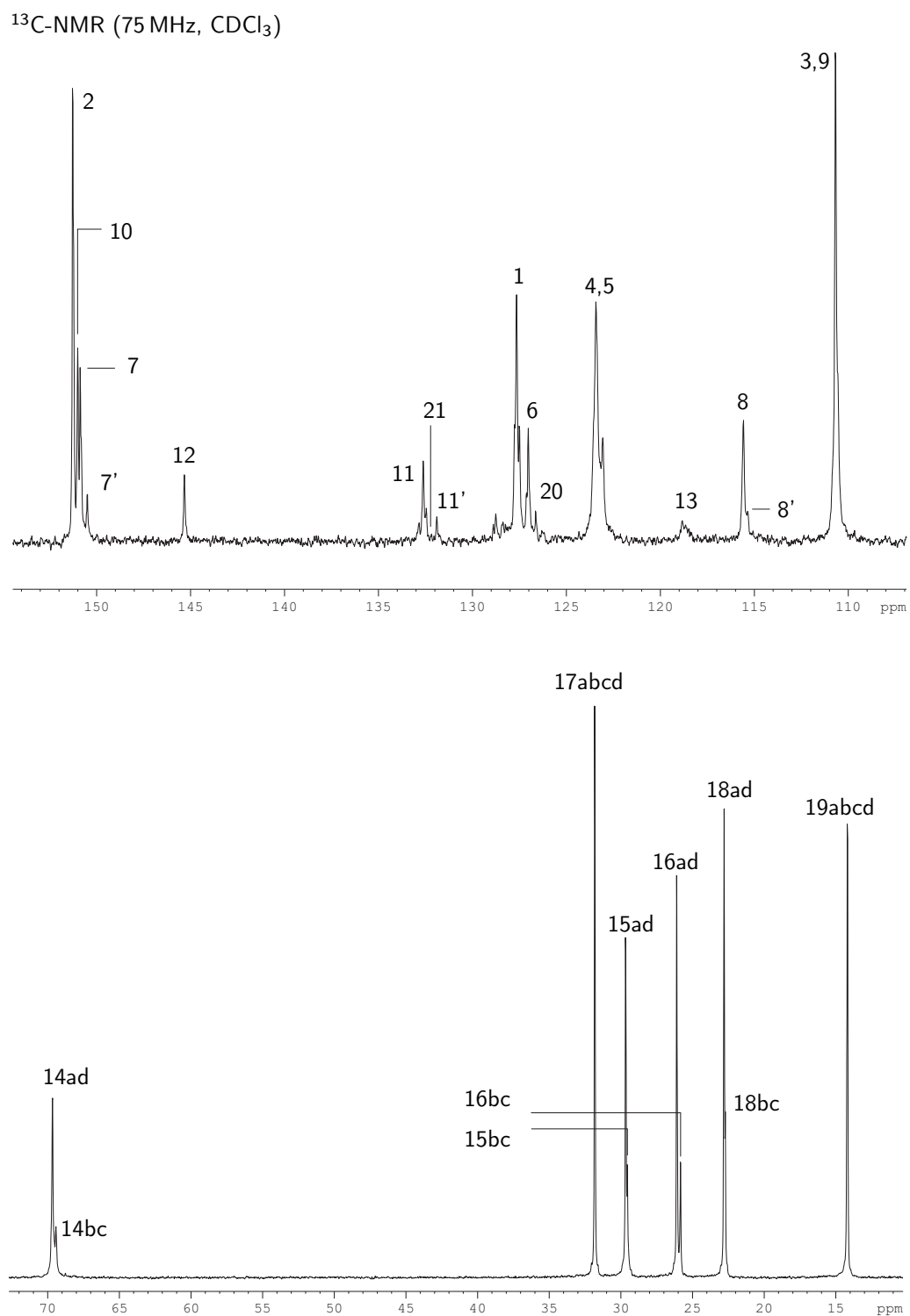


Abbildung 4.9: Aromatischer/alkenylischer Bereich bzw. Seitenketten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des durch HECK-Polykondensation synthetisierten  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**).

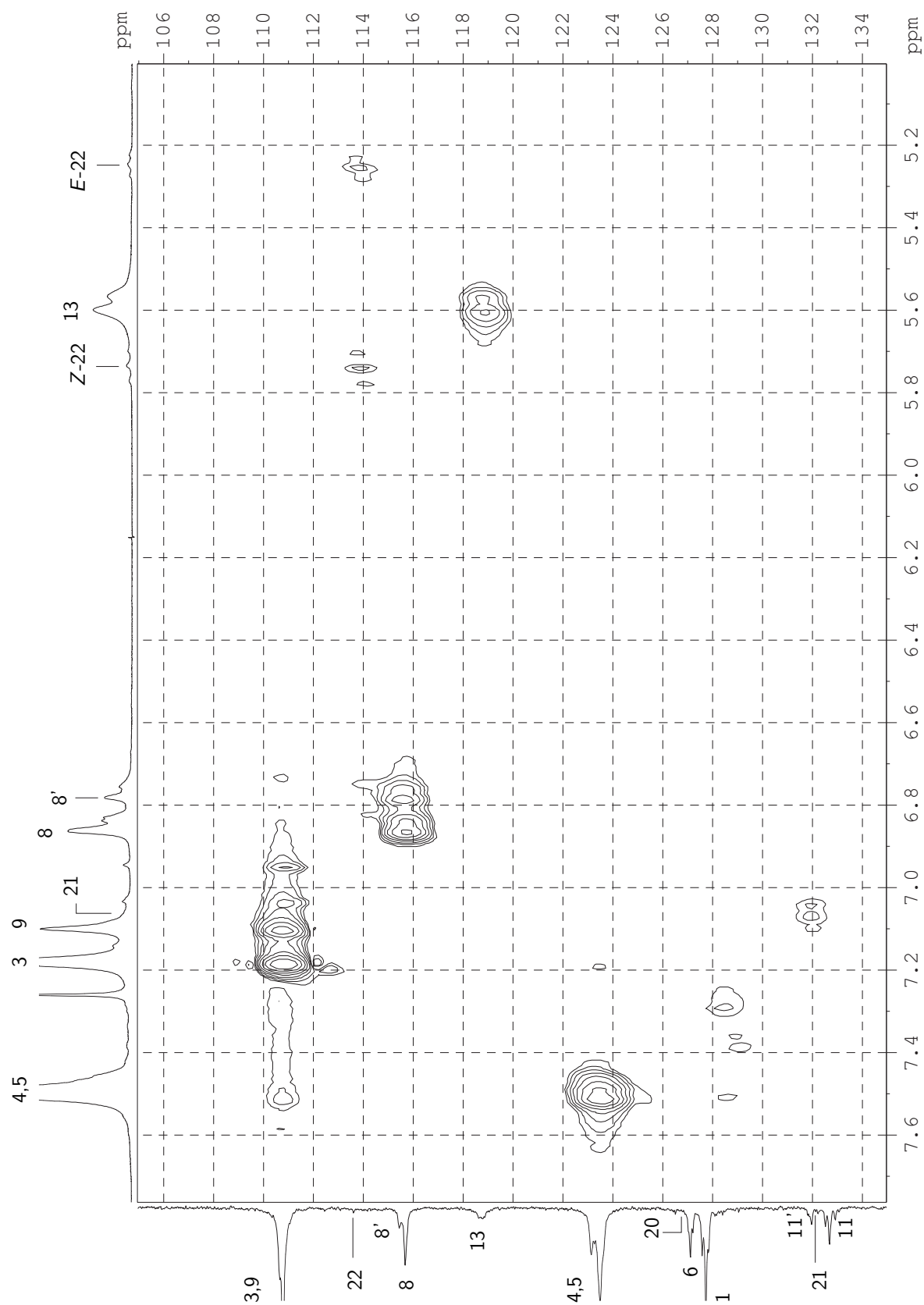


Abbildung 4.10: Aromatischer/alkenylischer Bereich des HSQC-Kopplungspektrum von PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**).

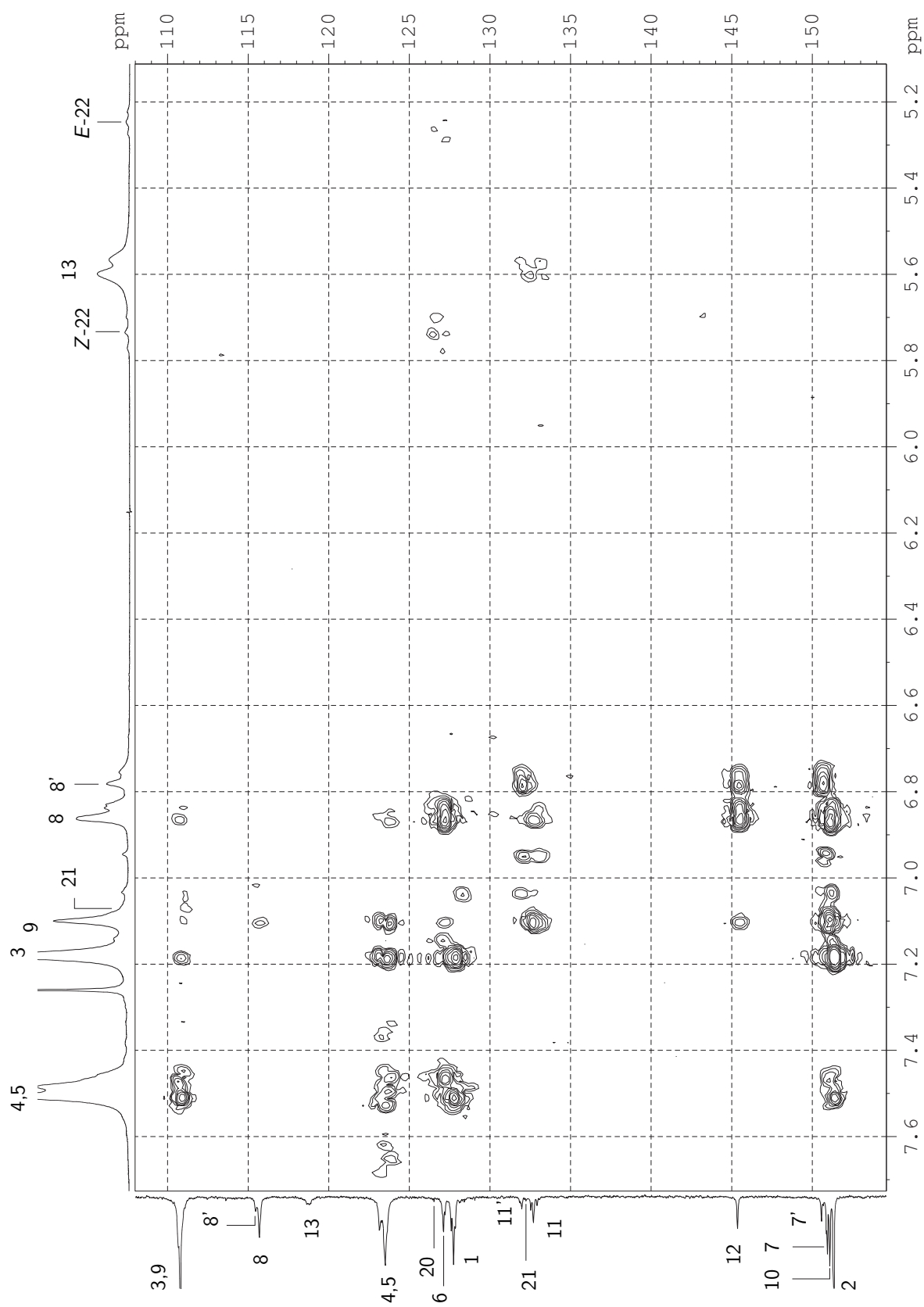


Abbildung 4.11: Aromatischer/alkenylischer Bereich des HMBC-Kopplungsspektrum von PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**).

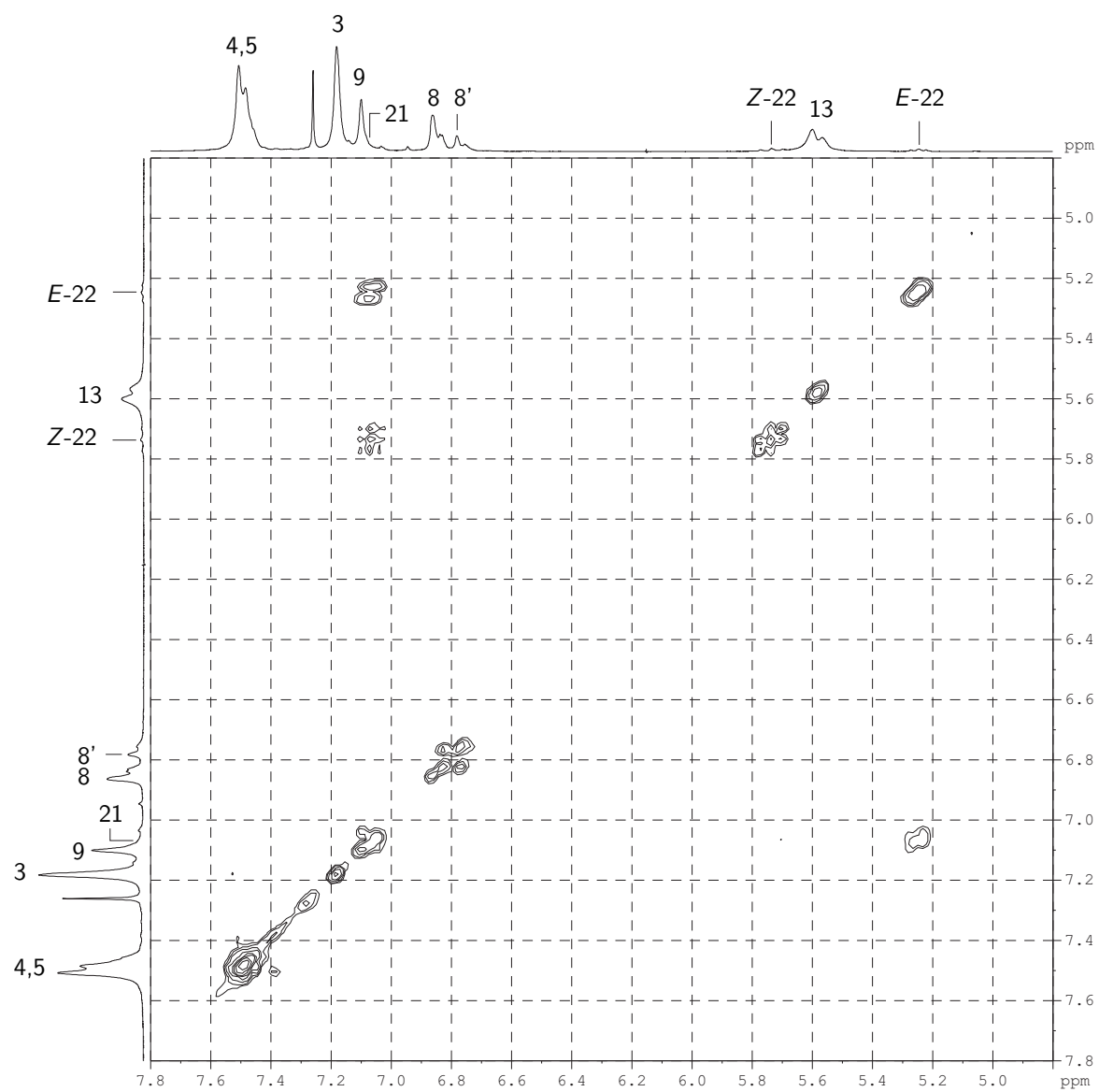


Abbildung 4.12: Aromatischer/alkenylischer Bereich des  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Kopplungspektrums von  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**).

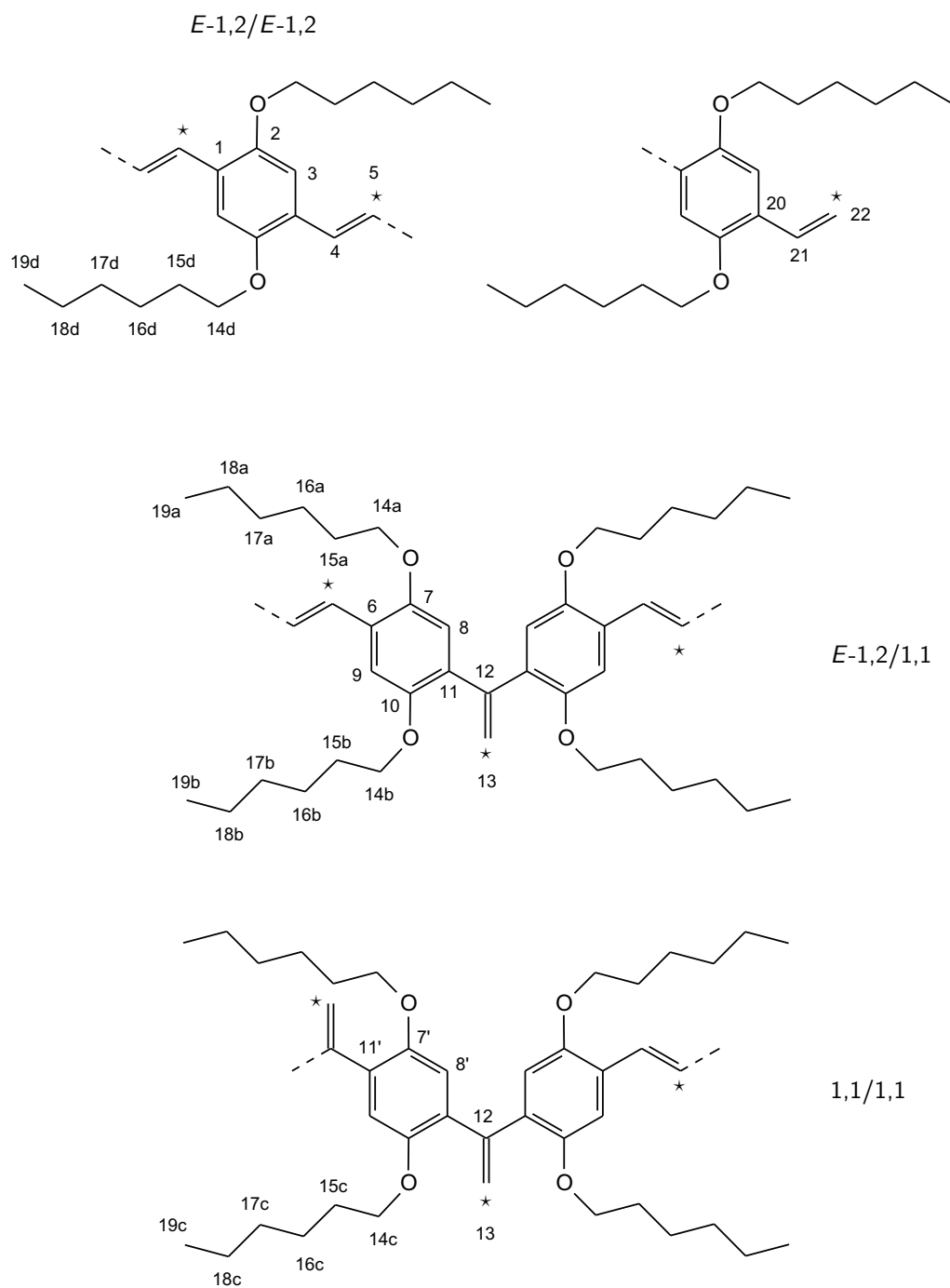


Abbildung 4.13: Signalzuordnung des  $^{13}\text{C}$ -markierten PPV(OHex) $_2$  (**158a**) für die NMR-Spektroskopie.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

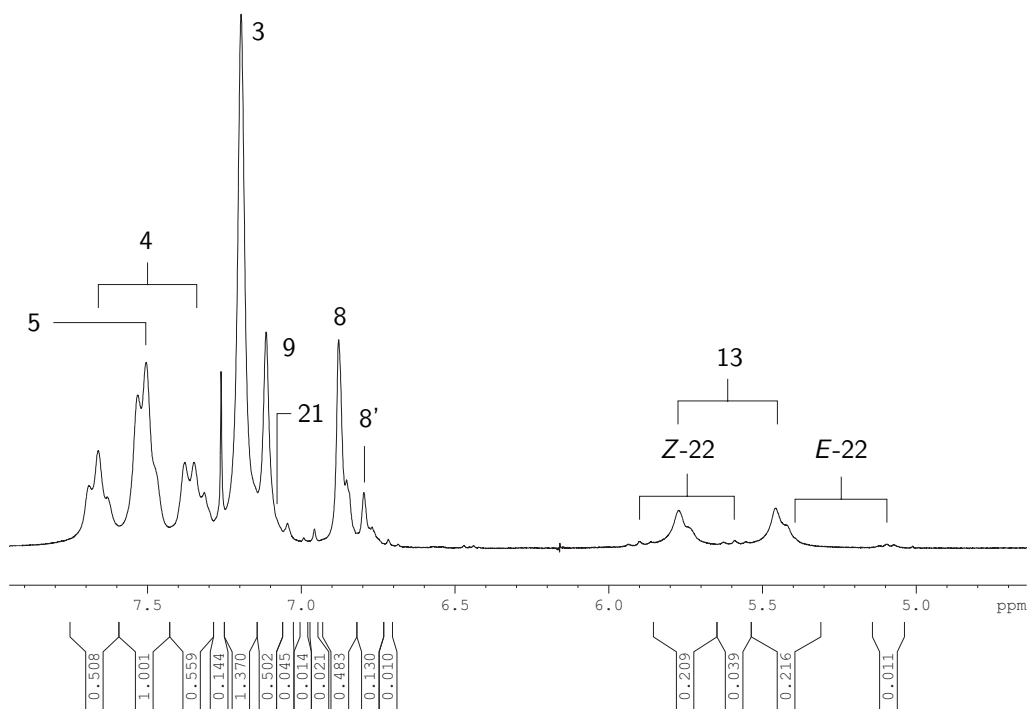
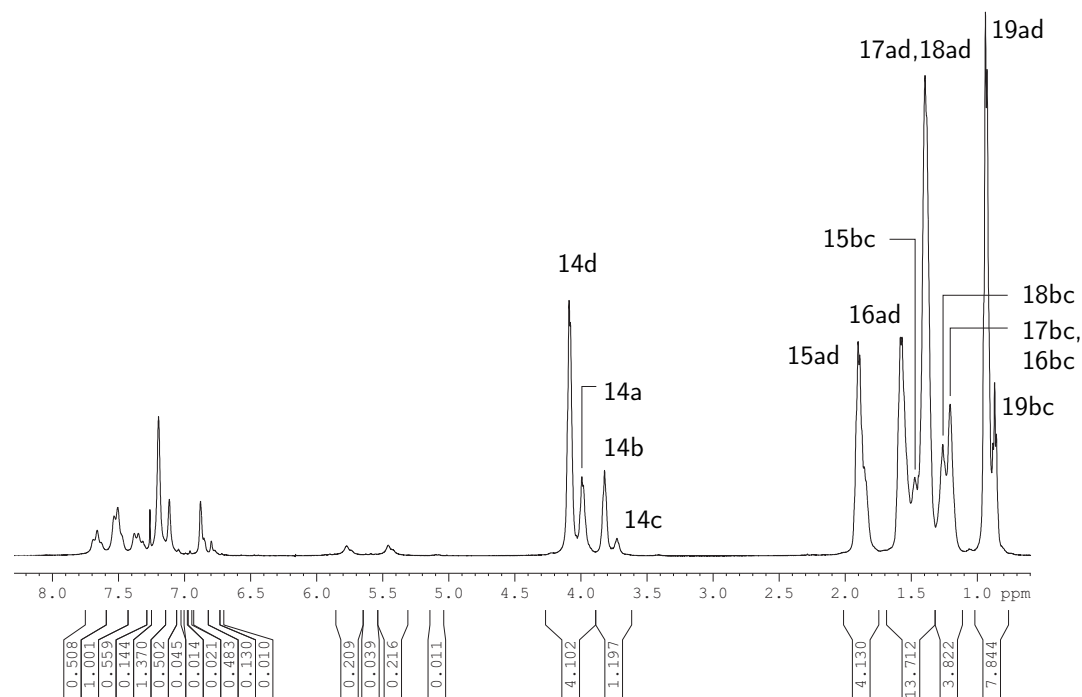


Abbildung 4.14: Gesamtansicht bzw. aromatischer/alkenylischer Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des durch HECK-Polykondensation synthetisierten  $^{13}\text{C}$ -markierten Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinylen) (**158a**).

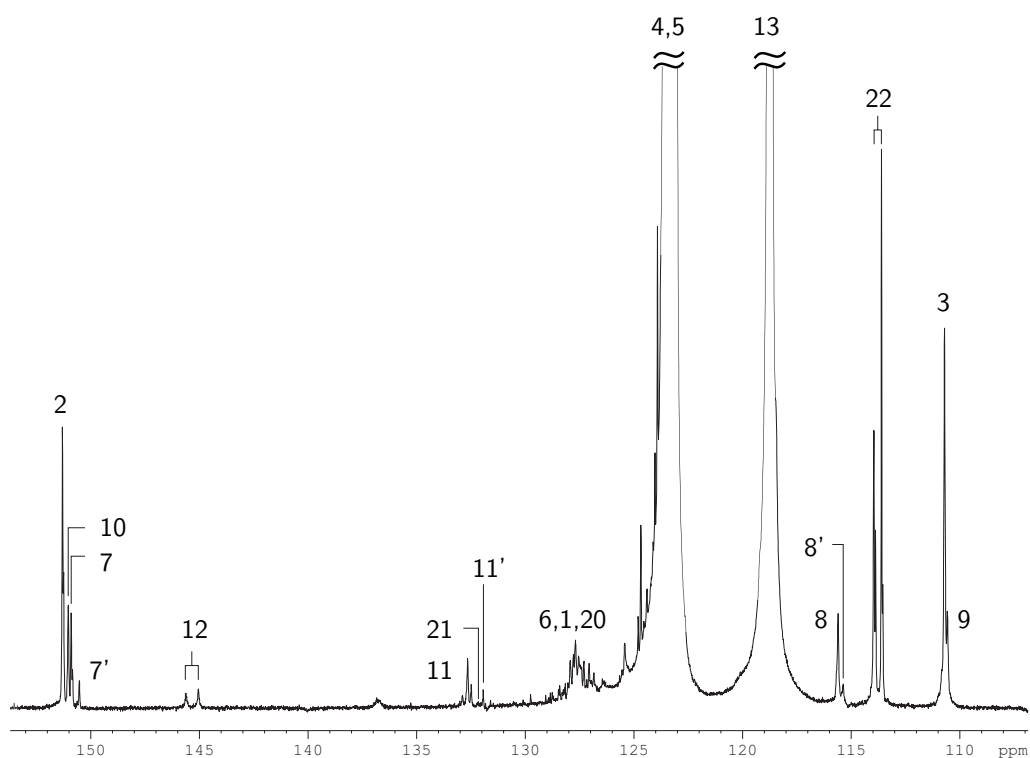
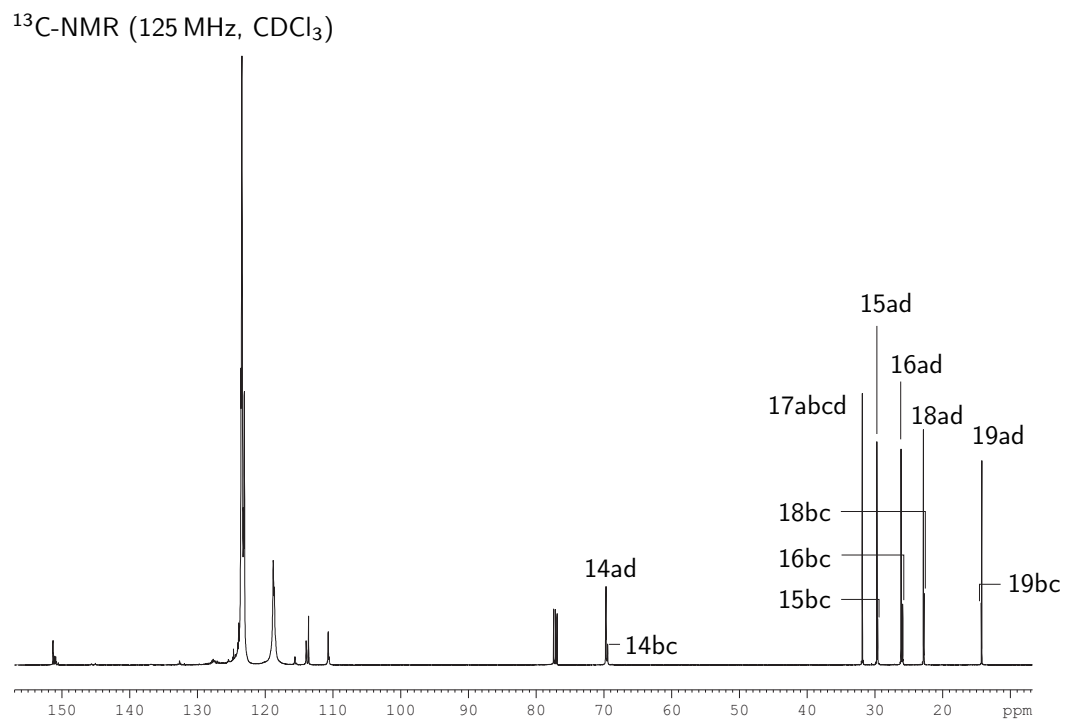


Abbildung 4.15: Gesamtansicht bzw. aromatischer/alkenylischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des durch HECK-Polykondensation synthetisierten  $^{13}\text{C}$ -markierten Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylvinylen) (**158a**).

lateralen Substituenten (s. Abb. 4.8 u. 4.14). Die zugehörige Signalzuordnung kann den Abbildungen 4.7 bzw. 4.13 entnommen werden.

Im Spektrum können drei unterschiedliche C-C-Doppelbindungen unterschieden werden. Die dem Ideal der *E*-1,2-Wiederholungseinheiten entsprechenden Vinylprotonen H<sup>4,5</sup> sind bei  $\delta_H = 7,50$  zu messen und zeigen somit eine höhere chemische Verschiebung als die Aromatenprotonen. Im Fall des <sup>13</sup>C-markierten PPV **158a** ist zudem eine Unterscheidung zwischen H<sup>4</sup> und H<sup>5</sup> aufgrund der Dublettaufspaltung durch die <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung möglich. Neben der *E*-1,2-Wiederholungseinheit kann weiterhin ein Peak bei  $\delta_H = 5,59$  detektiert werden, welcher den Vinylidenprotonen H<sup>13</sup> zugeordnet werden kann. Diese Struktureinheit wird im weiteren als 1,1-Defekt (oder 1,1-WE) bezeichnet. Ein entsprechender Nachweis kann neben den Kopplungsspektren insbesondere durch die <sup>13</sup>C-DEPT-Messung und durch die <sup>13</sup>C-Anreicherung erfolgen. In letzterem Fall kann ebenso wie bei der *E*-1,2-Einheit beim betreffenden Protonensignal die <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub>-Kopplung festgestellt werden. Über die internen C-C-Doppelbindungen hinaus kann auch die terminale Vinylgruppe beobachtet werden. Zu dieser Endgruppe gehören die Protonen H<sup>22</sup> und H<sup>21</sup>, wie diese aus dem <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-COSY-Spektrum hervorgehen (s. Abb. 4.12). Für die Protonen H<sup>22</sup> ist zudem über die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplung eine Unterscheidung der *E*- und *Z*-Position möglich. Die chemische Verschiebung von H<sup>21</sup> kann nur indirekt über das HSQC-Spektrum ermittelt werden, da der entsprechende Peak von Signalen aromatischer Wasserstoffe überlagert wird. Schließlich wird, wie auch bei den anderen Doppelbindungen, bei Isotopenanreicherung eine Multipllettstruktur erhalten.

Infolge der verschiedenen Wiederholungseinheiten ergeben sich für die aromatischen Phenylenprotonen mehrere Peaks, welche nur mit Hilfe der HSQC- und HMBC-Kopplungsspektren zugeordnet werden können (s. Abb. 4.10 u. 4.11). Mit den *E*-1,2 und 1,1-Strukturelementen ergeben sich prinzipiell drei mögliche Sequenzkombinationen: [*E*-1,2/*E*-1,2], [1,1/1,1] und [*E*-1,2/1,1]. Der symmetrischen Sequenz [*E*-1,2/*E*-1,2] können die Protonen H<sup>3</sup> mit dem Singulett bei  $\delta_H = 7,18$  zugeordnet werden. Aufgrund der Symmetrie bedingt die Sequenz [1,1/1,1] ebenfalls ein Einzelsignal, welches mit  $\delta_H = 6,78$  die niedrigste chemische Verschiebung der Phenylenprotonen aufweist. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Fällen führt der Symmetriebruch in der Sequenz [*E*-1,2/1,1] zu zwei nichtäquivalenten Wasserstoffen H<sup>8</sup> und H<sup>9</sup>. Die strukturelle Ähnlichkeit zu den symmetrischen Sequenzen drückt sich aber in der chemischen Verschiebung aus: H<sup>8</sup> weist mit  $\delta_H = 6,86$  eine vergleichbar niedrige Verschiebung wie die Phenylenprotonen H<sup>8'</sup> auf. Dahingegen ist das Proton H<sup>9</sup> in eine ähnliche strukturelle Umgebung wie H<sup>3</sup> eingebunden, wodurch die Verschiebung bei  $\delta_H = 7,10$  resultiert. Auf diese Weise kann (prinzipiell) mittels der Phenylenprotonen eine Aussage zur Quantität und Abfolge der Wiederholungseinheiten getroffen werden.

Vergleichbar mit den Phenylenwasserstoffen führen die drei Kombinationsmöglichkeiten der zwei Wiederholungseinheiten zu unterschiedlichen Oxymethylenprotonen H<sup>14</sup>. In der Literatur wurde eine Zuordnung bisher nur aufgrund der naheliegenden Integralverhältnisse vorgenommen.<sup>198</sup> Bei Verwendung ausschließlich dieser Information führt die Interpretation zu einer falschen Signal/Modellbeziehung: Für zwei



Wiederholungseinheiten werden zwei (Multiplett-)Signale erhalten. Korrekterweise müssen den drei möglichen Sequenzen vier Peaks zugeordnet werden. Das Signal  $H^{14d}$  mit der höchsten Verschiebung bei  $\delta_H = 4,07$  entspricht der idealen Sequenz  $[E-1,2/E-1,2]$ . Analog wird für die ebenfalls symmetrische Sequenz  $[1,1/1,1]$  das niedrigste Einzelsignal bei  $\delta_H = 3,71$  erhalten. Bei der letzten Kombination  $[E-1,2/1,1]$  führt die Asymmetrie erneut zu nichtäquivalenten Seitenketten, so daß zwei Protonensignale  $H^{14a}$  ( $\delta_H = 3,98$ ) und  $H^{14b}$  ( $\delta_H = 3,81$ ) gemessen werden. Auch hier kann wieder eine strukturelle Tendenz der Seitenketten a,b festgestellt werden. Seitenkette a, welche in *ortho*-Position zur *E*-1,2-Doppelbindung steht, zeigt eine Verschiebung vergleichbar mit Seitenkette d. Umgekehrt besitzt Seitenkette b, die in *ortho*-Stellung den 1,1-Doppelbindungssubstituenten aufweist, eine Ähnlichkeit zu Seitenkette c. Eine exakte Unterscheidung der Seitenketten ist nur mittels Modellverbindungen wie dem 1,1-Defektmonomer **173** ( $^4J_{C,H}$ -Kopplung, s. Kap. 4.3.1) und den SUZUKI-Polykondensaten möglich. So entfällt beim Trimerchromophor-PPV **177** aus strukturellen Gründen das Signal  $H^{14c}$  (s. Kap. 4.3.2).

Betrachtet man die in der Hexoxyseitenkette vom Ethersauerstoff weiter entfernten Methylengruppen  $H^{15}$  bis  $H^{18}$  bzw. die Methylgruppe  $H^{19}$ , so geht die Unterscheidung in vier Seitenketten verloren. Stattdessen ist eine Gruppierung in Seitenkettenpaare ad und bc zu beobachten, so daß für jede Methylen- bzw. Methyleinheit zwei Peaks (ggf. Peakschultern) gemessen werden. Weiterhin kann festgestellt werden, daß mit zunehmender Entfernung vom polymeren Hauptgerüst die Differenz  $\Delta\delta_H$  zwischen diesen Seitenkettenpaaren ad und bc abnimmt.

Trotz eingehender Untersuchungen konnten Peaks geringer Intensität wie das Multiplett bei  $\delta_H = [7,3;7,4]$  und Einzelsignale bei  $\delta_H = [6,90;7,05]$  nicht zugeordnet werden.

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren** Aufgrund der geringen  $^{13}\text{C}$ -Isotopenhäufigkeit sind bereits 1,1-Defekte mit Stoffmengenanteilen  $x(1,1) \approx 0,2$  im NMR-Spektrum kaum nachweisbar. Um diese Problematik zu umgehen, wurden im weiteren zur Strukturaufklärung zwei Methoden angewendet. Zum einen die Durchführung von Langzeitmessungen, d.h. hohe Scananzahlen ( $NS \approx 60000$ ) bei langer erster Delayzeit ( $D_1 = 3$  s). Zum anderen die einfache  $^{13}\text{C}$ -Markierung der C-C-Doppelbindung, um auf diese Weise die Konzentration NMR-aktiver Kohlenstoffkerne zu erhöhen. In gleicher Weise wie das Protonenspektrum gliedert sich das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Poly(2,5-dihexoxy-*p*-phenylenvinyl) (**149a**) in zwei Bereiche: Den aromatischen/alkenylischen Bereich des Polymers, auf welchem die Konjugation beruht, und den aliphatischen Signalbereich der lateralen Substituenten (s. Abb. 4.9 u. 4.15). Die entsprechende Signalzuordnung kann den Abbildungen 4.7 bzw. 4.13 entnommen werden.

Wie bereits aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ersichtlich, können im vorliegenden PPV **158** anhand des HSQC-Spektrums drei Arten von C-C-Doppelbindungen unterschieden werden. Dem Ideal der *E*-1,2-substituierten Bindung können die Kohlenstoffe  $C^{4,5}$  mit dem Peak bei  $\delta_C = 123,5$  zugeordnet werden. Dahingegen werden für die regioisomere 1,1-Doppelbindung zwei Signale beobachtet: Zum einen der Kohlenstoff

$C^{13}$  und zum anderen der quartäre Kohlenstoff  $C^{12}$  ( $\delta_C = 118,8$  u.  $145,3$ ). Letzterer kann mittels C,H-Kopplungen im HMBC-Spektrum und der Dublettaufspaltung, bedingt durch die  $^1J_{C,C}$ -Kopplung im isotopenangereicherten Polymer, zugeordnet werden. Schließlich können noch die zur Vinylendgruppe gehörenden Kohlenstoffsignale  $C^{21}$  und  $C^{22}$  gemessen werden. Der Kohlenstoff  $C^{21}$  kann mit Hilfe der Kopplungsspektren identifiziert werden. Dahingegen wird das Signal  $C^{22}$  bequem unter Zuhilfenahme des  $^{13}C$ -DEPT-Spektrums der markierten Verbindung festgelegt.

Für die aromatischen Kohlenstoffe können analog dem Protonenspektrum unterschiedliche Signale je nach Sequenzkombinationen gemessen werden. So bilden die wasserstofftragenden Phenylkohlenstoffe zwei Signalgruppen (z.T. Peaks mit Schultern), worin sich die strukturelle Ähnlichkeit ausdrückt:  $C^{3,9}$  für  $[E-1,2/E-1,2]$  bzw.  $[E-1,2/1,1]$  und  $C^{8,8'}$  für  $[1,1/1,1]$  bzw.  $[E-1,2/1,1]$ . Innerhalb einer Gruppe sind die Signale prinzipiell unterscheidbar (s. Abb. 4.15). Die gleiche Beobachtung kann für die quartären Kohlenstoffe  $C^{1,6,11,11'}$  gemacht werden, so daß zwei Peakgruppen beobachtet werden. Die exakte Unterscheidung der Kohlenstoffe innerhalb der Gruppe ist gegeben. Demgemäß wird eine Signalgruppe für  $C^{11}$  u.  $C^{11'}$  ( $\delta_C = 132,7$  u.  $132,0$ ) gemessen, welcher zusätzlich das Kohlenstoffsignal  $C^{21}$  überlagert ist. Die zweite Gruppe weist eine geringere Verschiebung auf und setzt sich aus den Signalen für  $C^1$  und  $C^6$  ( $\delta_C = 127,7$  u.  $127,1$ ) zusammen. Als weiterer aromatischer Kohlenstoff kann der quartäre Kohlenstoff  $C^{20}$  der Vinylendgruppe detektiert werden. Der entsprechende Peak schließt mit einer chemischen Verschiebung  $\delta = 126,5$  an die Signalgruppe  $C^{1,6}$  an. Die aromatischen Etherkohlenstoffe können wie auch die Oxymethylenprotonen  $H^{14}$  zur Unterscheidung der vier Seitenketten herangezogen werden. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale erfolgt mittels der Kopplungen zu den Oxymethylenprotonen im HMBC-Spektrum. Demgemäß gehören zu der symmetrischen Sequenz  $[E-1,2/E-1,2]$  bzw. Seitenkette d der Peak  $C^2$  ( $\delta_C = 151,3$ ) und zu  $[1,1/1,1]$  bzw. Seitenkette c das Signal  $C^{7'}$  ( $\delta_C = 150,6$ ). Die unsymmetrische Kombination  $[E-1,2/1,1]$  wiederum verursacht zwei verschiedene Signale:  $C^7$  für Seitenkette a ( $\delta_C = 150,9$ ; *ortho*-Position zur  $E-1,2$ -Vinylengruppe) und  $C^{10}$  für Seitenkette b ( $\delta_C = 151,1$ ; *ortho*-Stellung zur  $1,1$ -Vinylidengruppe).

Im Gegensatz zu den aromatischen Signalen erlauben die Peaks der Hexoxyseitenketten  $C^{14}$  bis  $C^{19}$  nur noch eine eingeschränkte Unterscheidung der verschiedenen Wiederholungseinheitensequenzen. In den Spektren erfolgt eine Gruppierung in Seitenkettenatome ad und bc entsprechend der strukturellen Ähnlichkeit innerhalb einer Gruppe. Die Peaks der Seitenketten bc sind hierbei Schultern mit niedrigerer chemischer Verschiebung, wohingegen die entsprechende Schulter der Methylgruppe eine höhere Verschiebung aufweist. Eine Ausnahme bildet der Methylenkohlenstoff  $C^{17}$ , bei dem eine Differenzierung nicht mehr möglich ist.

Trotz der umfangreichen Auswahl an durchgeführten NMR-Experimenten, können einige Signale bei  $\delta_C \approx 125$  u.  $129$  sowie  $\delta_C = 136,8$  nicht zweifelsfrei zugeordnet werden (insbesondere s. Abb. 4.15). Vergleicht man diese jedoch mit dem Copolymer **55a**, so besteht die Annahme, daß es sich um die  $Z-1,2$ -Wiederholungseinheit handelt. Ein Beweis wäre mit Hilfe von Modellhomopolymeren zu erreichen.

**Größen zur Charakterisierung der 1,1-Defekte** In Poly(*p*-phenylenvinyl)en stellen die 1,1-Defekte eine effektive Unterbrechung der Konjugation dar. Sie können daher die spektroskopischen Eigenschaften der Polymere erheblich beeinflussen (s. Kap. 4.4). Für die Beurteilung der Konjugationslänge ist die Kenntnis der Anzahl der Unterbrechungen erforderlich. In den zuvor diskutierten NMR-Spektren lassen sich neben den Sequenzen  $[E-1,2/E-1,2]$  und  $[E-1,2/1,1]$  auch  $[1,1/1,1]$ -Abfolgen nachweisen (s. Abb. 4.16). Diese 1,1-Doppeldefekte müssen bei der Ermittlung der Anzahl von Konjugationsunterbrechungen berücksichtigt werden. Da der erste Defekt bereits eine effektive Unterbrechung der Konjugation bewirkt, ist die zweite 1,1-Wiederholungseinheit redundant. Die Anzahl der Konjugationsunterbrechungen ist daher geringer als die Gesamtanzahl der 1,1-Defekte.

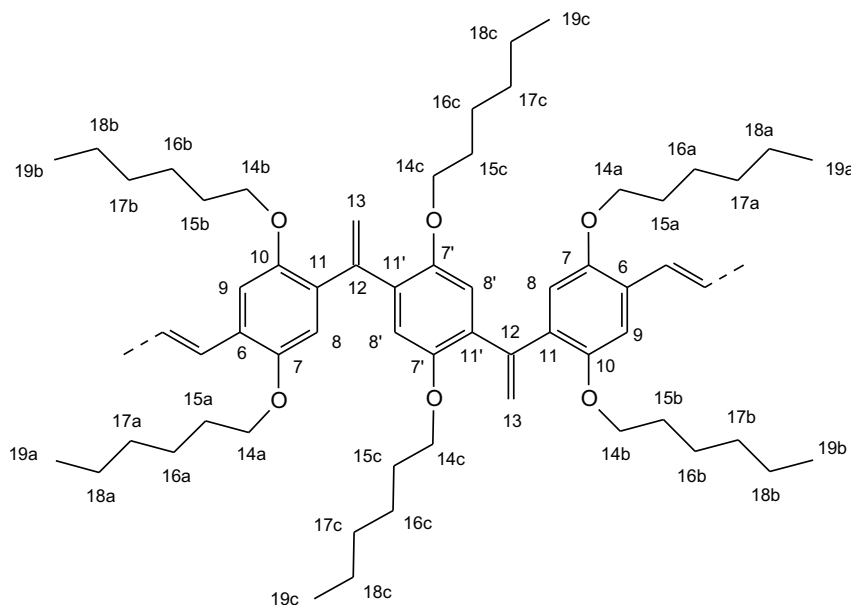


Abbildung 4.16: Darstellung der  $[1,1/1,1]$ -Sequenz mit benachbarten  $E-1,2$ -Strukturelementen.

*Stoffmengenanteil der 1,1-Defekte:* Als ein erster wichtiger Parameter dient der Stoffmengenanteil  $x(1,1)$ , welcher den Anteil der 1,1-Defekte an der Gesamtheit der Wiederholungseinheiten ( $E-1,2$ - u.  $1,1$ -Isomere) angibt. Er kann aus den Signalfächen der alkenylichen Protonen  $H^{4,5}$  und  $H^{13}$  wie folgt berechnet werden:

$$x(1,1) = \frac{F(H^{13})}{F(H^{13}) + F(H^4)} \quad (4.1)$$

Je nach Monomeren und Reaktionsbedingungen variiert der 1,1-Defektstoffmengenanteil (s. Tab. 4.3 bis 4.6). So werden beispielsweise für PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) ausgehend von Iodstyrolmonomeren Stoffmengenanteile zwischen  $x(1,1) = 0,19$  (Phosphanligand) und 0,40 (NHC-Ligand) erhalten, welche vom Wert  $x(1,1) = 0,33$  unter

Annahme statistischer Verteilung deutlich abweichen.

*Stoffmengenanteile der 1,1-Einzel- und 1,1-Doppeldefekte:* Die Unterteilung der Gesamtheit der 1,1-Defekte in Einzel- und Doppeldefekte kann durch zwei unterschiedliche Stoffmengenanteile  $x(1f)$  und  $x(2f)$  ausgedrückt werden. Zur Herleitung der Stoffmengenanteile werden die Signale der Oxymethylenprotonen herangezogen, da hier nahezu eine Basislinientrennung der Peaks besteht.

Die Signalfäche des Protons  $H^{14b}$  setzt sich aus den Teilbeträgen der Seitenkette b in  $[E-1,2/1,1]$ - und  $[1,1/1,1]$ -Sequenzen zusammen (s. Abb. 4.16):

$$F(H^{14b}) = F(H^{14b};E-1,2/1,1) + F(H^{14b};1,1/1,1) \quad (4.2)$$

$$\Leftrightarrow F(H^{14b};E-1,2/1,1) = F(H^{14b}) - F(H^{14b};1,1/1,1) \quad (4.3)$$

Aufgrund der durch die  $[1,1/1,1]$ -Sequenz vorgegebenen Struktur gilt weiterhin:

$$F(H^{14b};1,1/1,1) = F(H^{14c};1,1/1,1) = F(H^{14c}) \quad (4.4)$$

Durch Einsetzen von Gl. 4.4 in Gl. 4.3 wird schließlich nachfolgender Ausdruck erhalten:

$$F(H^{14b};E-1,2/1,1) = F(H^{14b}) - F(H^{14c}) \quad (4.5)$$

Hieraus lassen sich die Stoffmengenanteile von 1,1-Defekt-Wiederholungseinheiten in einfachen und doppelten Konjugationsunterbrechungen  $x(1f)$  bzw.  $x(2f)$  ableiten (Die Anteile beziehen sich auf die Gesamtheit der 1,1-Defekte!):

$$x(1f) = \frac{\overline{F}(H^{14ab}) - F(H^{14c})}{\overline{F}(H^{14ab})} \quad \text{bzw.} \quad (4.6)$$

$$x(2f) = \frac{F(H^{14c})}{\overline{F}(H^{14ab})} \quad \text{mit} \quad \overline{F}(H^{14ab}) = \frac{F(H^{14a}) + F(H^{14b})}{2} \quad (4.7)$$

*Korrigierter Stoffmengenanteil der 1,1-Defekte:* Die korrigierte Anzahl der 1,1-Defekte  $N_{kor}$ , d.h. die Anzahl der Konjugationsunterbrechungen, ergibt sich aus der Summe der 1,1-Defekte in Einzelwiederholungseinheiten  $N(1f)$  und der Hälfte der Defekte in Doppelwiederholungseinheiten  $N(2f)$ :

$$N_{kor} = N(1f) + \frac{N(2f)}{2} \quad (4.8)$$

$$= N_{ges} \, x(1,1) \, x(1f) + \frac{N_{ges} \, x(1,1) \, x(2f)}{2} \quad (4.9)$$

$$= N_{ges} \, x(1,1) \left[ x(1f) + \frac{x(2f)}{2} \right] \quad (4.10)$$

$$= N_{ges} \, x_{kor}(1,1) \quad (4.11)$$

Durch Umformung von Gl. 4.10 bzw. 4.11 wird die Definitionsgleichung für den korrigierten Stoffmengenanteil der 1,1-Defekte  $x_{kor}(1,1)$  erhalten:

$$x_{kor}(1,1) = \frac{N_{kor}}{N_{ges}} = x(1,1) \left[ x(1f) + \frac{x(2f)}{2} \right] \quad (4.12)$$

Die Differenz zwischen korrigiertem und unkorrigiertem Stoffmengenanteil der 1,1-Defekte beträgt für PPV(OR)<sub>2</sub> (**149**) in der Regel  $\Delta \approx 0,05$  (s. Tab. 4.3 bis 4.6). Eine Ausnahme stellt die Polykondensation zu PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) unter Verwendung eines NHC-Katalysatorsystems (s. Kap. 4.1.2) dar, bei der die Differenz mit  $\Delta = 0,10$  größer ist.

## Polykondensationsvergleich mit klassischen und modernen Katalysatorsystemen

Seit der Einführung der HECK-Reaktion zur Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl) ist die Wahl der Katalysatorsysteme konservativ geprägt. Bei den beschriebenen Katalysatoren handelt es sich fast ausschließlich um alte Phosphan-Standardsysteme basierend auf Triphenylphosphan (**141**,  $\text{PPh}_3$ ) oder Tris(*o*-tolyl)phosphan (**146**,  $\text{P}(\text{o-tol})_3$ ).<sup>277</sup> Indes hat um die Jahrhundertwende ein rasanter Fortschritt zu leistungsfähigeren Phosphanliganden für palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen eingesetzt. Wichtige Arbeiten zu diesem Themengebiet stammen u.a. von BUCHWALD,<sup>293,294</sup> HARTWIG<sup>295,296</sup> oder FU.<sup>297,298</sup> Im Zuge dieser Entwicklung wurden in umfangreichen Versuchsreihen sterisch anspruchsvolle und elektronenreiche Phosphane ermittelt. Die Erklärung kann mittels des HECK-Katalysezyklus (s. Abb. 4.17) veranschaulicht werden.

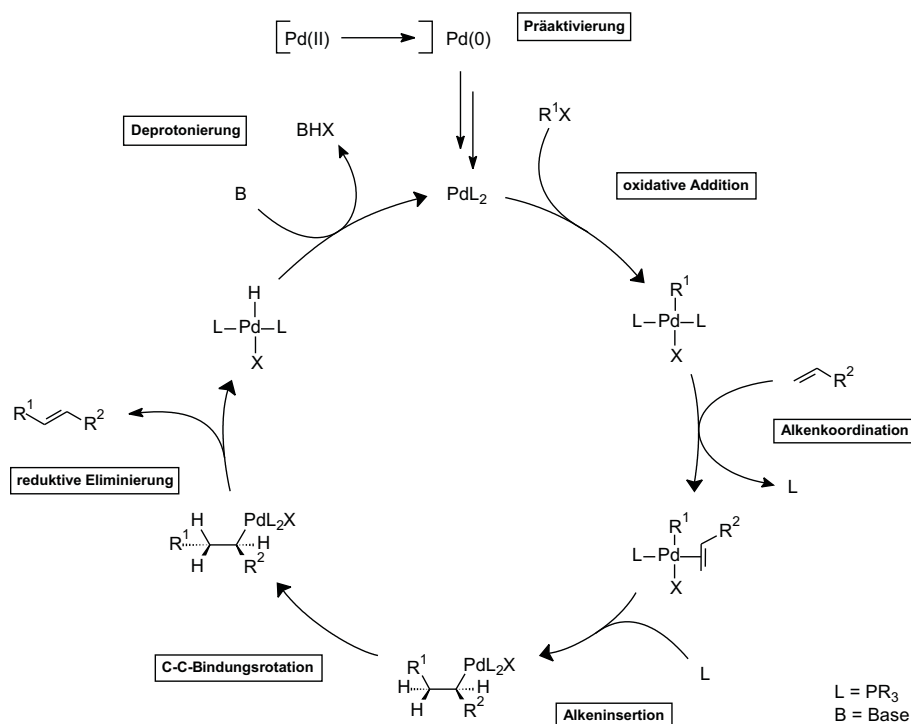


Abbildung 4.17: Klassischer HECK-Katalysezyklus

So führen elektronenreiche Phosphane zu einer höheren Elektronendichte am Palladiumzentrum. Das Metallzentrum wird auf diese Weise nucleophiler, weshalb die oxidative Addition an die Halogen-Kohlenstoff-Bindung schneller erfolgt und somit die Katalyse beschleunigt. Dahingegen ist die Sterik des Phosphans und damit letztlich des Katalysators von Bedeutung für die reduktive Eliminierung. Eine sterisch anspruchsvolle Koordinationssphäre führt zu einer erleichterten Freisetzung des Produktes, womit auch hier die Katalyse global betrachtet beschleunigt wird. Es ist

ersichtlich, das umgekehrt ein zu hoher sterischer Anspruch die oxidative Addition behindert. Demzufolge können die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Phosphane nicht strikt getrennt werden, wodurch die Auswahl der besten Liganden erschwert wird.

Haben sich in der SUZUKI-Reaktion insbesondere die sogenannten BUCHWALD-Liganden  $R_2P(o\text{-biphen})$  (mit  $R = Cy, ^tBu$ ) etabliert, bildet der Ligand Tris(*tert.*-butyl)phosphan (**147**,  $P^tBu_3$ ) in der HECK-Reaktion außergewöhnlich reaktive Katalysatorsysteme. Er zeichnet sich durch einen hohen sterischen Anspruch (Tolmanwinkel  $\Theta = 182^\circ$ ) aus und ist darüber hinaus, bedingt durch seine Alkylsubstituenten, sehr elektronenreich ( $\tilde{\nu} = 2056,1 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>299,300</sup> Die Kombination dieser positiven Eigenschaften macht sich in der Katalyse dahingehend bemerkbar, daß desaktivierte oder gehinderte Substrate wie Bromanisole bzw. *o*-Bromtoluole mit sehr guten Ausbeuten gekuppelt werden. Selbst bei der anspruchsvollen Umsetzung von Chloraromaten können gute Ausbeuten erreicht werden. Eine weitere Gruppe sterisch anspruchsvoller, reaktiver Liganden weist eine zweifache 1-Adamantyl-Substitution auf.<sup>301</sup> Hierbei hat sich das Di(1-adamantyl)-benzylphosphan (**148**,  $(1\text{-Ad})_2P^{Bn}$ ) von PLENIO *et al.* als sehr reaktiv erwiesen.<sup>302,303</sup> Im Vergleich zu den genannten Liganden sind die klassischen Vertreter Triphenylphosphan und Tris(*o*-tolyl)phosphan aufgrund ihrer aromatischen Reste elektronenärmer ( $P(o\text{-tol})_3$ :  $\tilde{\nu} = 2066,6 \text{ cm}^{-1}$ ;  $PPh_3$ :  $\tilde{\nu} = 2068,9 \text{ cm}^{-1}$ ). Nichtsdestotrotz führt zumindest der *o*-Tolyl-Substituent zu einem hohen sterischen Anspruch ( $P(o\text{-tol})_3$ :  $\Theta = 194^\circ$ ;  $PPh_3$ :  $\Theta = 145^\circ$ ).<sup>299,300</sup> Eine mit den modernen Systemen vergleichbare Katalysatorperformance wie bei der Umsetzung niedermolekularer Substrate kann mit ihnen jedoch nicht erreicht werden.

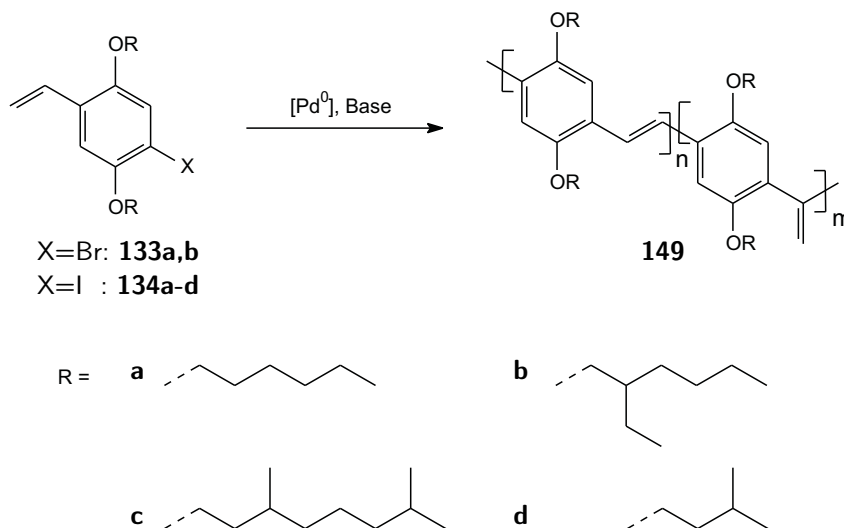


Abbildung 4.18: Synthese der Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylvinylene) (**149**) mittels HECK-Polykondensation.

Zum Vergleich der Katalysatorsysteme wurden die zuvor beschriebenen Liganden bei der Polykondensation von 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) eingesetzt. Als Palladiumspender wurde Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ ) verwendet. Da in dieser Verbindung Palladium bereits die Oxidationszahl 0 besitzt, entfällt der Präaktivierungsschritt im Katalysezyklus (s. Abb. 4.17). Auf diese Weise wird mit dem Wegfallen der Präaktivierung die Oxidation der Phosphanliganden, welche als Reduktionsmittel für Palladium(II)-Verbindungen wirken, verhindert.

Für die beiden klassischen Cokatalysatoren  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(o\text{-tol})_3$  wurde das ebenfalls klassische Lösungsmittel/Basen-Paar *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/Triethylamin gewählt. Dahingegen wurde für die modernen Phosphanliganden  $(1\text{-Ad})_2\text{PBn}$  und  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  das Amid *N*-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP) und Diisopropylamin bevorzugt. Bei der Umsetzung niedermolekularer Substrate hat sich die entsprechende Kombination als die beste herausgestellt, so daß neben sehr guter Ausbeute auch eine verbesserte Stabilität des Katalysators gewährleistet wird.<sup>302,303</sup> Darüberhinaus zeichnet sich NMP im Vergleich zu DMF durch eine wesentlich geringere Toxizität aus. Im folgenden wurde das Bromstyrol **133a** mit 1,2 Äquivalenten Amin, 0,025 Äquivalenten  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  und 0,05 Äquivalenten Ligand, entsprechend einem Palladium/Phosphan-Verhältnis  $\text{Pd}/\text{P} = 1/2$ , im vorgegebenen Lösungsmittel umgesetzt (s. Tab. 4.3). Bei den Ansätzen aromatisch substituierter Phosphane, d.h.  $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(o\text{-tol})_3$ , wurde der freie Ligand verwendet. Dahingegen wurde bei den Alkylphosphanen aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit das sich ableitende Phosphoniumtetrafluoroborat eingesetzt, welches im basischen Reaktionsmedium den Liganden freisetzt. Die Ansätze 1 bis 3 wurden zunächst für einen Tag auf 70 °C erwärmt. Ein erster wichtiger Hinweis zur Beurteilung des Reaktionsfortschritts war die Färbung der Reaktionslösung. Mit zunehmender Kettenlänge verschiebt sich die Absorption in den längerwelligen Bereich bis schließlich die maximale Konjugationslänge erreicht ist, wodurch eine Farbänderung der Polymerlösung beobachtet werden kann.<sup>123</sup> Der Ansatz mit dem Liganden  $(1\text{-Ad})_2\text{PBn}$  (Ansatz 3) zeigte eine gelbliche Färbung, und bei den klass. Ansätzen (Ansätze 1 u. 2) konnte nur eine Grünfärbung der Reaktionslösungen beobachtet werden, welche auf kurze Konjugationseinheiten zurückgeht. Aufgrund dessen wurde für weitere fünf Tage auf 100 °C erhitzt. Trotz der Temperaturerhöhung konnten keine weiteren Farbveränderungen beobachtet werden. Daraufhin wurden die Reaktionen abgebrochen. Eine Fällung der Produkte aus Chloroformlösung mit Methanol war nur beim  $(1\text{-Ad})_2\text{PBn}$ -Ansatz möglich, wo ein gelber Feststoff erhalten wurde. Die gelbe Farbe wurde durch Trimeren verursacht. Ebenso wurde der niedrige Polymerisationsgrad durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Auch die Rohprodukte der Ansätze mit klass. Phosphanliganden ( $\text{PPh}_3$  und  $\text{P}(o\text{-tol})_3$ ) wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Die Beobachtung der grünen Färbung wurde auch hier untermauert. Eine Polykondensation im eigentlichen Sinne hat nicht stattgefunden, vielmehr zeigen die Protonenspektren das unveränderte Monomer mit geringen Spuren von oligomeren Verbindungen. Im Gegensatz zum schlechten Abschneiden der klassischen Liganden, wurde bei Verwendung des Katalysatorsystems basierend auf Tris(*tert.*-butyl)phosphan (Tab. 4.3 Ansatz 4) dessen Potential deutlich sichtbar: Nach fünf Tagen Erwärmen bei 100 °C



und saurem Reaktionssabbruch konnte durch extraktive Aufarbeitung mit Chloroform und Fällung mittels Methanol aus Chloroformlösung rotes Poly(2,5-dihexoxy-*p*-phenylvinyl) (**149a**) isoliert werden. Die GPC-Charakterisierung ergibt eine mittlere Molmasse  $\overline{M}_n = 3,8 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $D = 1,8$ ), die einem Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 13$  entspricht. Des weiteren beträgt der 1,1-Defektanteil  $x(1,1) = 0,30$ . Für die Anwendungen in elektronischen Bauteilen ist das Material jedoch aufgrund seiner spröden Eigenschaften, die unmittelbar Ergebnis der geringen Kettenlängen sind, ungeeignet.

Für die Polykondensation des Monomers **133a** war der verwendete Ligand  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  mit Abstand den klass. Katalysatoren überlegen. Prinzipiell sollten jedoch höhere Polymerisationsgrade möglich sein. Deshalb wurde im weiteren eine Optimierung bzgl. Base, Lösungsmittel und der Additive des Katalysesystems angestrengt (s. Kap. 4.1.2 u. 4.1.2) und auf weitere Monomere ausgedehnt (s. Kap 4.1.2). Im Zuge dieser Untersuchungen konnten auch die Grenzen des katalytischen System aufgezeigt werden.

Tabelle 4.3: Vergleich klass. und moderner Katalysatorsysteme zur Polykondensation von  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**) ausgehend von Bromstyrol **133a**; \* Abschätzung durch Farbeindruck<sup>123</sup> und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Pos.	Ligand	Solvens	Base	$\theta/^\circ\text{C}$ (t/d)	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$	$D$	$\overline{P}_n$	$x(1,1)$	$x_{\text{korrt}}(1,1)$
1	$\text{PPh}_3$	DMF	$\text{NEt}_3$	70(1)+100(5)	Oligomerspuren	-	-	-	-
2	$\text{P}(o\text{-tol})_3$	DMF	$\text{NEt}_3$	70(1)+100(5)	Oligomerspuren	-	-	-	-
3	$(1\text{-Ad})_2\text{PBn}$	NMP	$\text{NH}^i\text{Pr}_2$	70(1)+100(5)	Trimere*	-	-	-	-
4	$\text{P}^t\text{Bu}_3$	NMP	$\text{NH}^i\text{Pr}_2$	100(5)	3,8	1,8	13	0,30	0,25
5	$\text{P}^t\text{Bu}_3$	THF	$\text{NH}^i\text{Pr}_2$	refl (4)	8,1	3,9	27	0,25	0,20
6	$^t\text{Bu}_2\text{PCy}$	THF	$\text{NH}^i\text{Pr}_2$	refl (3)	Trimerspuren	-	-	-	-
7	$\text{PCy}_3$	THF	$\text{NH}^i\text{Pr}_2$	refl (3)	Dimerspuren	-	-	-	-

Nachdem bei der Polykondensation durch Verwendung von Tris(*tert.*-butyl)phosphan ein deutlicher Fortschritt gegenüber klassischen Katalysatorsystemen erzielt werden konnte, sollte auch die Verwendung von Triscyclohexylphosphan (**150**,  $\text{PCy}_3$ ) untersucht werden.  $\text{PCy}_3$  zeichnet sich durch vergleichbare elektronische Eigenschaften wie  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  aus, wenngleich der sterische Anspruch geringer ist ( $\Theta = 170^\circ$  und  $\tilde{\nu} = 2056,4 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>299,300</sup> Darüberhinaus stellen Arbeiten von BELLER *et al.* die Leistungsfähigkeit des Liganden unter Beweis.<sup>304</sup> Ebenso wurde Bis(*tert.*-butyl)-cyclohexylphosphan (**151**,  $^t\text{Bu}_2\text{PCy}$ ) ausgewählt. Durch Verwendung dieses Phosphans konnten die Auswirkungen einer Substituentenänderung ausgehend vom  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  untersucht werden. Dabei steht der sterische Unterschied im Vordergrund, da sich der elektronische Beitrag des Cyclohexyl- und *tert.*-Butylsubstituenten nur sehr geringfügig unterscheidet (Inkrementberechnete Wellenzahl für  $^t\text{Bu}_2\text{PCy}$ :<sup>299</sup>  $\tilde{\nu} = 2056,2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nachfolgend wurde 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) in Tetrahydrofuran mit

0,025 Äquivalenten Pd(dba)<sub>2</sub>, 0,05 Äquivalenten Triscyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat oder Bis(*tert.*-butyl)-cyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat sowie 1,2 Äquivalenten Diisopropylamin (PCy<sub>3</sub>-Ansatz: 2,1 Äquivalente) umgesetzt. Nach drei Tagen Erhitzen unter Rückfluß konnte in beiden Ansätzen keine Produktbildung anhand einer Verfärbung beobachtet werden, so daß die Reaktionsmischungen mit Salzsäure abgebrochen und mit Chloroform extrahiert wurden. Anschließend wurden die Rohprodukte mittels GPC charakterisiert. Hierbei wurden die Vermutungen bestätigt: Im Elugramm des <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PCy-Ansatzes (Tab.4.3, Pos.6) können maximal Trimere als Spuren neben dem Monomer nachgewiesen werden. In gleicher Weise sind im PCy<sub>3</sub>-Ansatz (Tab.4.3, Pos.7) lediglich Spuren von Dimeren meßbar. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, wie hochgradig empfindlich die HECK-Polykondensation gegenüber Änderungen des Katalysatorsystems ist. Trotz ähnlicher sterischer und elektronischer Eigenschaften führte bereits der Austausch eines Substituenten am Liganden zum nahezu vollständigen Erliegen der Reaktion. Eine rational begründete Auswahl des Liganden für den jeweiligen Fall scheint daher derzeit noch nicht möglich zu sein.

### Polykondensationen mit N-heterocyclischen Katalysatorsystemen

Im Rahmen der Untersuchungen unterschiedlicher Katalysatorsysteme sollten neben den standardmäßig eingesetzten Phosphanen auch Alternativen getestet werden. Diesbezüglich haben sich neben den tertiären Phosphanen N-heterocyclische Carbene (NHC)<sup>305–308</sup> als interessante Ligandenklasse für palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen herausgestellt.<sup>309–311</sup> Verantwortlich hierfür sind insbesondere ihre Temperatur-, Sauerstoff- und Feuchtigkeitsbeständigkeit, wodurch prinzipiell einfachere Reaktionsbedingungen anwendbar sind. Von Interesse sind hierbei die Auswirkungen auf die Polykondensationsreaktion, d.h. die erzielbaren Polymerisationsgrade bzw. Regioselektivitäten bzgl. des 1,1-Defekts. Da die vorausgegangenen Untersuchungen gezeigt haben, daß Phosphane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten nicht unmittelbar zu höheren Polymerisationsgraden führen, wurde der NHC-Komplex Diiodo-bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II) (**152**) mit seinem geringen sterischen Anspruch ausgewählt.

Im folgenden wurde die Polykondensation zum Poly(*p*-phenylenvinyl) **149a** untersucht (s. Abb. 4.18). Hierzu wurde in Anlehnung an HERMANN *et al.* Iodstyrol **134a** unter Verwendung von einem Äquivalent Tetrabutylammoniumiodid (TBAI)

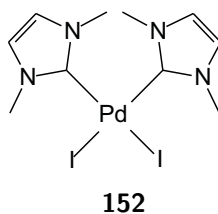


Abbildung 4.19: Präkatalysator **152**

als Additiv und 1 mol% Präkatalysator **152** für fünf Tage erwärmt. Hierbei wurden die Reaktionsparameter Lösungsmittel (Temperatur) und Base variiert (s. Tab. 4.4).

Zum Vergleich des Lösungsmiteleinflusses wurden neben dem in der HECK-Reaktion verbreiteten Lösungsmittel DMF, auch Toluol und THF aufgrund ihres guten Löslichkeitsvermögens von PPV verwendet (vgl. Kap. 4.1.2). Diese Ansätze (Pos.1-3), unter Verwendung von Natriumacetat als Base, konnten nicht durch Fällung in Hexan aufgearbeitet werden. Hier zeigte sich deutlich die kaum vorhandene Reaktivität der katalytischen Systeme, welche sich drastisch im Polymerisationsgrad äußert. Beim Einsatz von Toluol waren lediglich Dimere im Elutionsdiagramm nachweisbar (Pos.2). Im DMF-Ansatz (Pos.3) waren gegenüber den anderen Systemen zumindest Heptamere meßbar.

Aufbauend auf dem Ergebnis des Ansatzes Pos.3 wurde eine weitere Reaktion (Pos.4) in DMF unter Verwendung von Diisopropylamin durchgeführt. Amine werden wie auch Natriumacetat routinemäßig in der HECK-Reaktion eingesetzt. Darüber hinaus konnten mit Diisopropylamin bereits gute Ergebnisse in der Polykondensation erreicht werden (s. Kap. 4.1.2). An diese Ergebnisse konnte der Ansatz Pos.4 anknüpfen, wenngleich deutliche Unterschiede zu Phosphansystemen bestanden. Das synthetisierte PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) hat einen Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 23$ , der ungefähr der Hälfte der mit Phosphanliganden erzielbaren Molmasse entspricht. Dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann zudem ein 1,1-Defektanteil  $x(1,1) = 0,40$  entnommen werden (s. Abb. 4.20). Dies ist ein deutlicher Anstieg im Vergleich zur Phosphankatalyse mit  $x(1,1) = 0,19$ . Mit dem Anstieg des Defektanteils ist auch eine signifikante Steigerung des Anteils an  $[E-1,2/1,1/1,1]$ -Sequenzen (Doppeldefekte) verbunden. So beträgt der Stoffmengenanteil  $x_{kor}(1,1) = 0,30$ , und liegt damit im Vergleich deutlich über dem Wert des Standardpolymers **149a** ( $x_{kor}(1,1) = 0,16$ ).

Abschließend muß daher festgestellt werden, daß der verwendete Katalysator zur Synthese von strukturtreuem Poly(*p*-phenylenvinyl) **149a** aufgrund der fehlenden Reaktivität und Selektivität ungeeignet war.

Tabelle 4.4: Polymerisationsgrade der HECK-Polykondensation von PPV **149a** unter Verwendung von NHC-Präkatalysator **152**. (Ansatz: 0,3 mmol **134a**; 1 eq. TBAI; 1,1 eq. Base; 0,01 eq. **152**; 3,8 mL Lösungsmittel).

Pos.	Solvens	$\theta/^\circ\text{C}$	Base	$\overline{P}_n$	$x(1,1)$	$x_{kor}(1,1)$
1	THF	rflx	NaOAc	2 (max. Tetramer)	-	-
2	Toluol	rflx	NaOAc	1 (max. Dimer)	-	-
3	DMF	110	NaOAc	2 (max. Heptamer)	-	-
4	DMF	110	NH <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub>	23	0,40	0,30

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

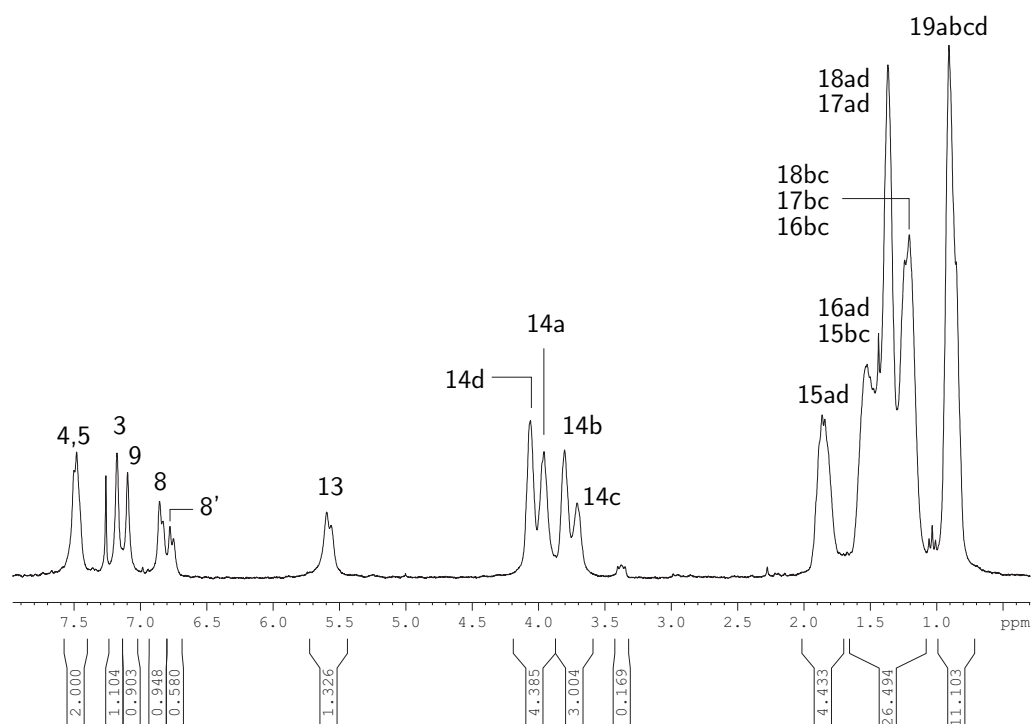


Abbildung 4.20:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des durch HECK-Polykondensation unter Anwendung des N-heterocyclischen Katalysators **152** synthetisierten Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylvinylene) (**149a**). Die Signalzuordnung kann Abb. 4.7 entnommen werden.

## Polykondensation unter Lösungsmittelvariation

Das Lösungsmittel stellt einen zentralen Faktor zur Kontrolle der HECK-Reaktion dar. Im Fall der Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en muß zudem bei der Wahl des Solvens auch die Löslichkeit des Polymers berücksichtigt werden, so daß hierdurch bereits eine begrenzte Wahlfreiheit besteht. Lösungsmittel können durch unterschiedliches Koordinationsvermögen die Katalyse im eigentlichen Sinne und darüber hinaus die Polymerbildung bedingt durch das Löslichkeitsverhalten beeinflussen. Die möglichen Auswirkungen wie unterschiedliche Polymerisationsgrade und Anteile an isomeren Wiederholungseinheiten sollten daher näher betrachtet werden.

In der Regel werden zur Kupplung niedermolekularer Substrate aprotische, polare Lösungsmittel verwendet. Etablierte Solventien sind daher vor allem Amide wie *N,N*-Dimethylformamid, *N,N*-Dimethylacetamid oder *N*-Methyl-2-pyrrolidinon, welche ebenfalls die mit Abstand häufigsten Lösungsmittel in Polykondensationsreaktionen sind.<sup>277</sup> Hiervon abweichend verwenden FU *et al.* auch Ether wie Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan erfolgreich in ihren Untersuchungen zu palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen.<sup>297</sup> Darüberhinaus stellte auch Dimethylsulfoxid mit seiner zum klassischen Solvens DMF vergleichbaren Polarität eine interessante Alternative dar.<sup>303</sup> Schließlich sollte auch Toluol als unpolares Reaktionsmedium in die Untersuchung miteinbezogen werden, da es sich bei der GILCH-Reaktion als geeignetes Lösungsmittel erwiesen hat.<sup>312</sup>

Nachfolgend wurde die Polykondensation von 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) unter Variation des Lösungsmittels durchgeführt. Hierzu wurde das Monomer im betreffenden Lösungsmittel zusammen mit 0,025 Äquivalenten Pd(dba)<sub>2</sub>, 0,05 Äquivalenten Tris(*tert.*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat sowie 1,2 Äquivalenten Diisopropylamin umgesetzt. Nach mehreren Tagen Erhitzen unter Rückfluß wurden die Reaktionsmischungen sauer abgebrochen und mit Chloroform extraktiv aufgearbeitet. Nach Fällung mit Methanol wurden die Polymere mittels GPC und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der Charakterisierung können Tab. 4.5 und Abb. 4.21 entnommen werden. Beim Vergleich schnitt Tetrahydrofuran deutlich am besten ab (Pos.1). Die in diesem Reaktionsmedium synthetisierten Polymere haben den höchsten Polymerisationsgrad ( $\overline{P}_n = 27$ ) und zeigen einen mit den anderen Polykondensaten vergleichbaren 1,1-Defektanteil  $x(1,1) = 0,25$ . Dahingegen wirkte sich der zweite verwendete Ether, 1,4-Dioxan (Pos.2), nachteilig auf die Reaktion aus. Der Polymerisationsgrad fiel auf ungefähr ein Drittel des THF-Ansatzes, wobei der Defektanteil unverändert blieb. Eine Alternative zum Referenzlösungsmittel THF ist die Verwendung von Toluol. Ist die Verwendung unpolarer Solventien in der HECK-Reaktion eher unüblich, zeigte Toluol jedoch gute Ergebnisse (Pos.3). Der Polymerisationsgrad ( $\overline{P}_n = 22$ ) ist etwas niedriger als beim THF-Ansatz, hebt sich jedoch von anderen Lösungsmitteln sichtlich ab. Auch weist das PPV einen mit dem THF-Ansatz vergleichbaren 1,1-Defektanteil  $x(1,1) = 0,24$  auf.

Bei der Verwendung von NMP als Vertreter der klassischen Amid-Lösungsmittel (Pos.5) zeigte das synthetisierte Polymer moderate Eigenschaften: Der Polymerisationsgrad betrug ungefähr die Hälfte des THF-Ansatzes und hob sich somit nur

geringfügig von den schlechtesten Lösungsmitteln ab. Negative Auswirkungen werden zudem beim Blick auf den erhöhten 1,1-Defektanteil mit  $x(1,1) = 0,30$  sichtbar. *N*-Methyl-2-pyrrolidinon stand daher in keiner ernstzunehmenden Konkurrenz zu THF oder Toluol. Als schlechtestes Lösungsmittel erwies sich DMSO (Pos.4). Der Polymerisationsgrad der Kondensate war zwar vergleichbar mit denen des 1,4-Dioxan-Ansatzes (Pos.2), jedoch bestand ein wesentlicher Unterschied in der höheren Polydispersität.

Betrachtet man abschließend die Ergebnisse der Polykondensationen unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel, so wird ersichtlich, daß die Löslichkeit des polymeren Produktes von grundlegender Bedeutung ist. Die besten Ergebnisse wurden mit Lösungsmittel erreicht, welche das Produkt gut lösen (THF u. Toluol). Hierin ist auch der Grund für das moderate Ergebnis des polareren Amids NMP zu sehen. Eine Löslichkeit vergleichbar mit den unpolareren Solventien THF bzw. Toluol ist nicht gegeben, weshalb nur ein niedriger Polymerisationsgrad erhalten wurde. Wendet man den Blick auf den Anteil der isomeren Wiederholungseinheiten, so können die Differenzen durch verschiedenes Koordinationsvermögen des Lösungsmittels erklärt werden. NMP konnte schon wegen des höheren 1,1-Defektanteils als Standardlösungsmittel ausgeschlossen werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden daher die Reaktionsbedingungen  $[\text{Pd}(\text{dba})_2/^t\text{Bu}_3\text{P}/\text{NH}^i\text{Pr}_2/\text{THF}/\text{rflx}]$  als Standardsystem gewählt.

Tabelle 4.5: Einfluß des Lösungsmittels auf die Polykondensation zu  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**). Entsprechende GPC-Elugramme sind in Abb. 4.21 dargestellt.

Pos.	Lösungsmittel	$\theta/^\circ\text{C}$	$t/\text{d}$	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$	$D$	$\overline{P}_n$	$x(1,1)$	$x_{\text{kor}}(1,1)$
1	THF	75 (rflx)	4	8,1	3,9	27	0,25	0,20
2	1,4-Dioxan	95	4	2,8	1,6	9	0,24	-
3	Toluol	95	4	6,6	4,1	22	0,24	0,21
4	DMSO	100	5	2,7	4,2	9	0,35	-
5	NMP	100	5	3,8	1,8	13	0,30	0,25

## Polykondensationen unter Basenvariation

Ein weiterer, entscheidender Parameter zur Beeinflussung der HECK-Reaktion ist die Base, welche durch Abspaltung des Hydridoliganden vom Palladiumzentrum den Katalysator regeneriert und so den Katalysezyklus schließt (s. Abb. 4.17). Etabliert hat sich der Einsatz von tertiären Aminen, vornehmlich Triethylamin. Darüber hinaus zeigt auch das sekundäre Amin Diisopropylamin sehr gute Ergebnisse in der Kupplung von niedermolekularen Substraten.<sup>303</sup> Neben den erwähnten organischen Basen werden ebenso anorganische Verbindungen routinemäßig eingesetzt. Oft geschieht dies aufgrund der schlechteren Löslichkeit in organischen Solventien unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren (JEFFERY-Bedingungen, s. Kap. 4.1.2). Zu

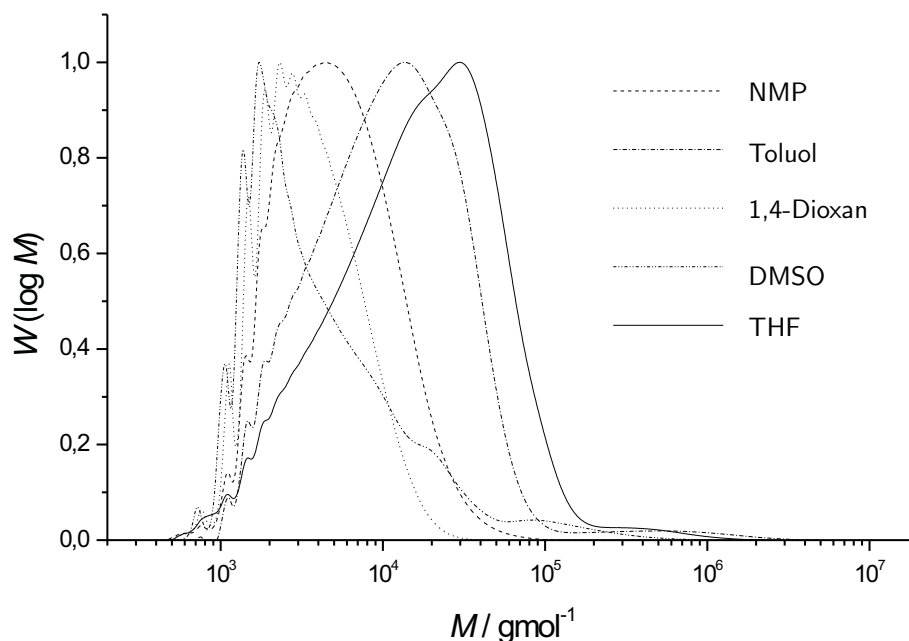


Abbildung 4.21: Normierte Molmassenverteilungen der Polykondensationen von Poly(2,5-dihexoxy-*p*-phenylenvinyl) (**149a**) mit unterschiedlichen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium.

den klassischen Vertretern zählt Natriumacetat, aber auch Kaliumcarbonat findet vielfach Anwendung. Eine eher unbekannte Base ist Calciumoxid, welche jedoch nach Untersuchungen von BELLER *et al.* sehr gute Ausbeuten ermöglicht und somit in die Untersuchung miteinbezogen wurde.<sup>304</sup>

Nachfolgend wurde die Polykondensation von 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) unter Variation der Base durchgeführt. Hierzu wurde das Bromstyrol **133a** in THF mit 0,025 Äquivalenten des Präkatalysators Pd(dba)<sub>2</sub>, 0,05 Äquivalenten Tris(*tert*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat sowie 2,1 Äquivalenten Base umgesetzt. Nach drei Tagen Erhitzen unter Rückfluß wurde die Reaktion abgebrochen. Die Ansätze mit Natriumacetat, Kaliumcarbonat und Calciumoxid zeigten keine Farbveränderung. Aufgrund dessen wurden die betreffenden Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch untersucht. Aus den Spektren ist ersichtlich, daß kein nennenswerter Umsatz erfolgt ist. Es können lediglich das Monomer mit intakten Funktionalitäten sowie Untergrundsignale geringer Intensität nachgewiesen werden. Wie die GPC-Elugramme zeigen, handelt es sich bei diesen zusätzlichen NMR-Peaks um Spuren des Dimers. Die getesteten anorganischen Basen waren daher im vorliegenden Reaktionssystem keine Alternative zur Verwendung von Diisopropylamin (Standardsystem:  $\overline{P}_n = 27$ ). Eine Verwendung von DMF als Lösungsmittel höherer Polarität, und damit besseren Löslichkeitseigenschaften bezogen auf die anorganischen Basen,

schied aus, da das Polymer hierin eine schlechtere Löslichkeit aufweist (s. Kap. 4.1.2).

### Polykondensationen mit Additiven

Mit dem katalytischen Standardsystem  $[\text{Pd}(\text{dba})_2/^t\text{Bu}_3\text{P}/\text{NH}^i\text{Pr}_2/\text{THF}/\text{rflx}]$  konnten bei Verwendung von Bromstyrolmonomer **133a** Polymerisationsgrade  $\overline{P}_n = 27$  erreicht werden. Trotz dieser beachtlichen Steigerung der mittleren Molmasse muß darauf hingewiesen werden, daß stets elementares Palladium, Palladiumschwarz, abgeschieden wurde. Dies ist für sich genommen nicht ungewöhnlich. Da in Messungen mittels MALDI-TOF-MS jedoch noch Monomerfunktionalitäten nachgewiesen werden können, ist von einer ungenügenden Stabilität des Katalysatorsystems auszugehen, so daß noch Potential besteht, dieses durch geeignete Zusätze zu verbessern.

*Quartäre Ammoniumhalogenide* gehören zu den etablierten Additiven (JEFFERY-Reaktionsbedingungen), welche in der HECK-Reaktion höhere Ausbeuten und die Umsetzung weniger aktivierter Substrate ermöglichen. Ebenso kann die Regioselektivität beeinflusst werden. Zumeist wird Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) oder -chlorid in Verbindung mit im Lösungsmittel (einphasiges System!) schlechter löslichen, anorganischen Basen wie Natriumacetat oder Natriumcarbonat verwendet.<sup>313,314</sup> Eine positive Beeinflussung der Reaktion durch Additivzugabe kann jedoch auch bei der üblichen Verwendung von Aminen beobachtet werden, wenngleich hier ein Transport über Phasengrenzen nicht besteht.<sup>313</sup> Detaillierte Untersuchungen zum Einfluß der Kationen und Anionen auf das katalytische System wurden von BELLER *et al.* durchgeführt.<sup>304</sup>

Im folgenden wurde daher das Standardkatalysatorsystem bei der Umsetzung von 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) um die Zugabe von 0,2 Äquivalenten Tetrabutylammoniumbromid erweitert. Die gewählte Stöchiometrie hat sich bei Untersuchungen von BELLER *et al.* als das optimale Verhältnis erwiesen. Nach drei Tagen Erhitzen unter Rückfluß zeigte das Reaktionsgemisch keine Abscheidung von Palladiumschwarz, und die Reaktion wurde zwecks Ermittlung der Molmassenverteilung abgebrochen. Im GPC-Elugramm ist eine Unterscheidung der Oligomeren möglich. Es zeigt sich, daß lediglich ein Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 4$  erreicht wurde. Dieser deutliche Unterschied zur Polykondensation ohne Additiv wies auf eine effektive Stabilisierung des  $\text{Pd}^0$ -Zentrums hin. Da beim verwendeten System durch die Wahl der Base, dem Amin, ein homogenes Reaktionsmedium vorlag, ist zur Erklärung eine Phasentransferwechselwirkung zwischen fester Base und Ammoniumsalz unwahrscheinlich. Vielmehr konnte dieses Resultat auf die Bromidionen zurückgeführt werden. Grundlegende elektrochemische Experimente von AMATORE/JUTAND *et al.* zum Reaktionsnetzwerk von Phosphan-Palladiumkomplexen und der Auswirkung von Halogenidionen hierauf zeigen, daß die Absättigung der Palladium(0)-Koordinationsphäre mit Halogenoliganden einerseits zur Stabilisierung des Palladiumzentrums führt, andererseits zur Herabsetzung der Reaktivität des katalytischen Systems.<sup>315,316</sup> Auch BELLER *et al.* kommen durch ihre Untersuchungen zur Anwendung von TBAB zum gleichen Ergebnis, wobei hier im Gegensatz zu AMATO-



RE/JUTAND von Monophosphankomplexen ausgegangen wird. So bestehen in beiden Betrachtungen Gleichgewichte zu mehrfach bromkoordinierten 18-Elektronen-Komplexen, welche in der Katalyse inaktiv sind (s. Abb. 4.22).

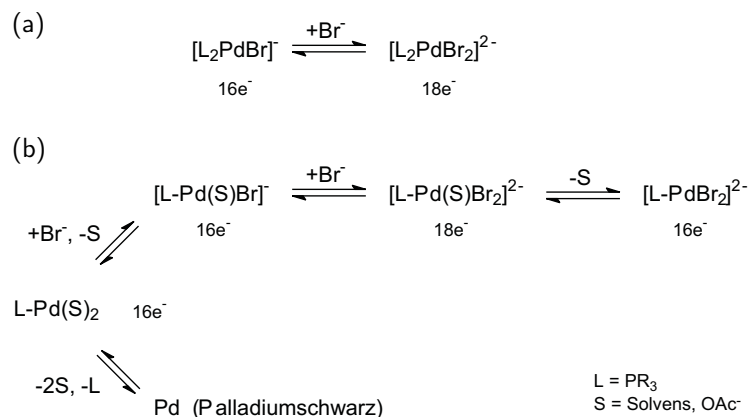


Abbildung 4.22: Für Phosphankomplexe bestehende Gleichgewichte bei Verwendung von Bromidadditiven; darunter inaktive 18-Elektronen-Verbindungen: (a) Bisphosphankomplexe (AMATORE/JUTAND), (b) Monophosphankomplexe (BELLER).

*Lithiumchlorid* ist ein weiteres oft verwendetes Additiv. Für die Wirkungsweise des Chlorids sind analog den Bromidionen die entsprechenden Gleichgewichte zu höher koordinierten Palladiumkomplexen verantwortlich. HEITZ *et al.* haben an niedermolekularen HECK-Modellreaktionen die Auswirkungen auf die Regioselektivität durch das Lithiumsalz eingehend untersucht.<sup>197,198</sup> Die Verbesserung der Regioisomerenverteilung ist jedoch moderat, wie an der Kupplung von 1-Brom-2-(2'-ethylhexoxy)benzol mit Styrol exemplarisch gezeigt werden kann: Der Stoffmengenanteil des 1,1-Regioisomers kann durch LiCl-Zugabe von  $x(1,1) = 0,09$  auf 0,05 gesenkt werden. Ein experimenteller Nachweis zur Beeinflussung einer Polyreaktion wurde von NISHIDE *et al.* geführt.<sup>182</sup> Hierbei wird bei der Polykondensation von 2-Brom-5-hexoxy-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )styrol sowie 4-[*N,N*-Bisphenylamino]-2-bromstyrol-Derivaten durch Verwendung des Lithiumchlorids (5 eq.) sowohl die 1,1-Regioisomerenbildung vollständig unterdrückt, als auch der Polymerisationsgrad erhöht.

Demzufolge sollten die Auswirkungen von Lithiumchlorid auf die Synthese des 2,5-dihexoxysubstituierten PPV **149a** untersucht werden. Hierzu wurde das 2,5-Dihexoxy-4-iodstyrol (**134a**) in der Standardstöchiometrie mit zusätzlich fünf Äquivalenten Lithiumchlorid umgesetzt. Nach fünf Tagen Erhitzen bei 75 °C (Rückflußbedingungen des Standardansatzes) wurde die Reaktionsmischung mit Salzsäure abgebrochen und die organische Phase wässrig extrahiert. Nach dem Ausfällen des Polymers aus Chloroformlösung mittels Methanol, konnte eine Ausbeute von 70% ermittelt werden. Die Ausbeute lag somit wesentlich niedriger als bei der Synthese ohne LiCl-Additiv. Dieser niedrigere Umsatz machte sich auch bei der mittleren Molmasse des PPV bemerkbar. So ergibt die GPC-Messung einen Polymerisationsgrad

$\overline{P}_n = 38$ , der im Vergleich zum Standardansatz mit  $\overline{P}_n = 78$  geringer ausfällt. Bezüglich der 1,1-Defekte unterschied sich das Polykondensat jedoch nicht vom Standard-PPV, wie die NMR-Messungen zeigten. Es wird ein Defektanteil  $x(1,1) = 0,25$  ermittelt, woraus sich durch Auswertung der Signalfächen der effektive Defektanteil  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,21$  berechnet. Ein Einfluß auf die Selektivität war daher nicht nachweisbar. Trotz des gleichen Wirkungsmechanismus von Chlorid- und Bromidadditiv war ein deutlicher Unterschied im Polymerisationsgrad zum jeweiligen Ansatz ohne Halogenidzusatz festzustellen. Als Erklärung für diese Differenz können zwei Faktoren herangezogen werden. Zum einen ist das im Vergleich zum Chlorid weichere Bromid gemäß dem HSAB-Konzept ein besserer Ligand für das  $\text{Pd}^0$ -Zentrum, welches selbst eine weiche Säure ist. Im Fall des Bromidadditivs werden daher stabilere, höher koordinierte Komplexe gebildet. Zum anderen die bessere Löslichkeit des verwendeten Bromids, d.h. die Verfügbarkeit des Anionadditivs in der Reaktionslösung. Durch Vergleich von Halogenidsalzen unterschiedlicher Kationen wird deutlich, daß die Löslichkeit ein entscheidender Parameter für die Wirksamkeit des ionischen Zusatzes ist.<sup>304</sup> Mit diesem Hintergrund ist die stärkere Stabilisierung und infolgedessen geringere Reaktivität des katalytischen Systems durch Tetrabutylammoniumbromid als Resultat der besseren Löslichkeit und der größeren Affinität zur Koordination des Metallzentrums zu interpretieren. Lithiumchlorid hingegen weist eine geringere Löslichkeit auf, weshalb im Experiment eine gesättigte Lösung mit Bodensatz vorlag, und zeigt als harter Donor eine schwächere Bindung an das weiche Koordinationszentrum.

### Polykondensationen mit unterschiedlicher Monomerseitenkette

Ein bedeutender Vorteil der Poly(*p*-phenylenvinyl)en bzw. der polymeren Emittermaterialien im allgemeinen besteht in der Verarbeitung aus Lösung, womit Verfahren wie Spincoating oder Drucken ermöglicht werden. Da unsubstituiertes PPV (**9**) unlöslich ist, bedarf es einer lateralen Substitution - vornehmlich der Phenylen-Struktureinheit - mit löslichkeitsvermittelnden Seitenketten. Auf diese Weise kann die Löslichkeit über die Struktur des Substituenten den Bedürfnissen angepaßt werden. Neben dem Aspekt der Löslichkeit sind die Seitenketten auch im Hinblick auf die Filmbildung ein wichtiger Parameter.

Die durch die zusätzliche Substitution veränderte Substratsterik bleibt jedoch nicht ohne Folgen für die HECK-Reaktion. Im niedermolekularen Bereich können FU *et al.* die Auswirkungen bei der HECK-Reaktion durch den anschaulichen Vergleich von *o*-Methylsubstituenten aufzeigen.<sup>298</sup> Als Modellreaktionen werden die Kuppungen von 1-Halogen-2-methylbenzol oder 1-Halogen-2,6-dimethylbenzol mit Methylmethacrylat verwendet. Im Fall von Chlorsubstituenten ist mit der Einführung eines zweiten Methylrestes eine Verringerung der Ausbeute ( $\Delta A = 9\%$ ) an trisubstituiertem Produkt verbunden. Für Bromsubstituenten ist gar eine Invertierung der Selektivität bei der  $\beta$ -Hydridabspaltung zu beobachten. Hier wird aufgrund des höheren sterischen Anspruchs bevorzugt das 1,1-disubstituierte Produkt gebildet.

Im hochmolekularen Bereich sind die Auswirkungen der veränderten Sterik bisher

nur geringfügig untersucht. Einen ersten Vergleich unterschiedlicher Seitenketten stellten YU *et al.* mit der Polykondensation von *p*-Divinylbenzol und 1,4-Diod-2,5-dialkoxybenzol an.<sup>215</sup> Bei den verwendeten, unverzweigten Seitenketten ( $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$  mit  $n = 4; 7; 9; 12; 16$ ) kann ein Trend beobachtet werden. Die Seitenkettenlänge besitzt bezogen auf die mittlere Molmasse einen optimalen Bereich ( $n = 7$  bis  $12$ ). Niedrigere bzw. höhere Derivate führen zu niedrigeren Polymerisationsgraden.

Ansatzweise besteht ein Vergleich mit verzweigten Substituenten für die Segment-PPVs von LAHTI/KARASZ *et al.* (s. Abb. 4.23).<sup>191</sup> Bei der entsprechenden Polykondensation werden die Substituenten Wasserstoff, Isopropyl und Hexyl der Diiodausgangsverbindung miteinander verglichen. Der niedrigste Polymerisationsgrad wird mit Hexylseitenketten erreicht ( $\overline{P}_n = 25$ ), wohingegen durch Wasserstoffreste ein geringfügiger Anstieg verzeichnet werden kann ( $\overline{P}_n = 30$ ). Eine deutliche Steigerung ist jedoch nur bei der verzweigten Isopropylseitenkette zu beobachten ( $\overline{P}_n = 42$ ). In dieser experimentellen Reihe ist am Beispiel des Hexylrestes zu erkennen, daß nicht ausschließlich die löslichkeitsvermittelnde Eigenschaft einer Seitenkette die Polykondensation beeinflusst.

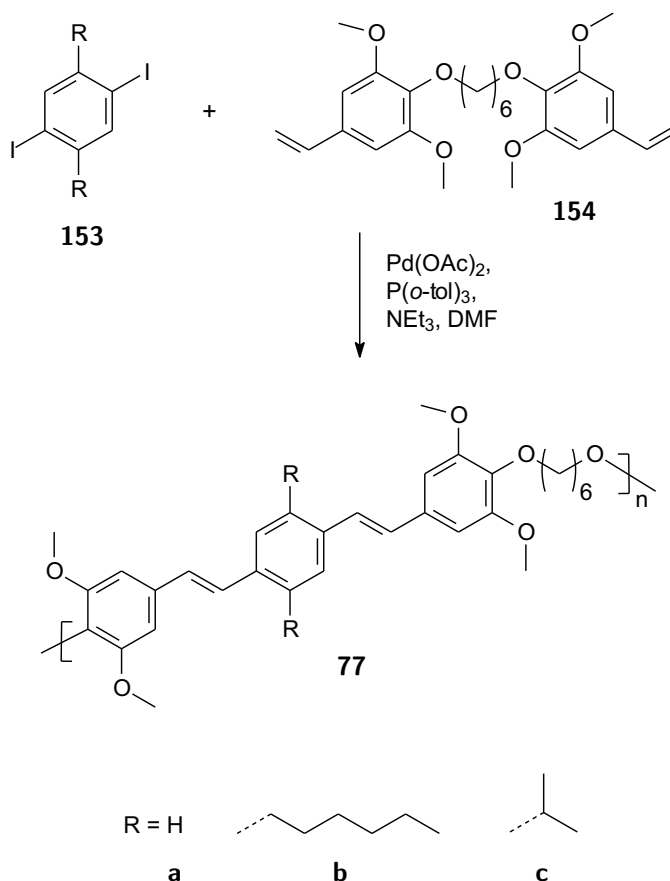


Abbildung 4.23: Vergleich des Polymerisationsgrades aufgrund unterschiedlicher Seitenkettensubstitution an Segment-PPV **77** von LAHTI/KARASZ *et al.*

Im Hinblick auf die zukünftige Anwendung der HECK-Polykondensate in elektronischen Bauteilen, d.h. der damit verbundenen Notwendigkeit guter Filmbildung, sollte die Polykondensation von Monomeren unterschiedlicher Seitenkettensubstitution untersucht werden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Auswirkungen auf die Isomerenverteilung der Wiederholungseinheit, d.h. den 1,1-Defektgehalt, und den Polymerisationsgrad.

Neben dem bisher standardmäßig genutzten Hexoxy-Substituenten sollten insbesondere verzweigte Seitenketten verwendet werden. Zum einen ist durch die Verzweigung eine wesentlich bessere Löslichkeit gegeben, welche das Ausfallen des Polymers verhindert. Zum anderen zeigen die entsprechenden polymeren Verbindungen wie auch asymmetrisch substituierte Polymere grundsätzlich bessere Filmbildung. Im weiteren wurden daher die am häufigsten verwendeten Seitenketten ausgewählt, darunter der 3,7-Dimethyloctoxy-Rest ( $O^iDec$ ), welcher in sogenannten asymmetrisch disubstituierten  $OC_1C_{10}$ -Monomeren (1-Methyl-4-(3',7'-dimethyloctoxy)-Substitution) Anwendung findet. Er zeichnet sich durch eine lange Hauptkette mit starker Verzweigung, jedoch erst in 3-Position, aus und verleiht den Derivaten eine nur geringe Neigung zur Kristallisation. Weiterhin wurde auch der 2-Ethylhexoxy-Substituent (OEH), welcher in asymmetrisch substituierten MEH-Monomeren (1-Methoxy-4-(2'-ethylhexoxy)-Substitutionsmuster) eingesetzt wird, in die Untersuchung miteinbezogen. Auch dieser Rest verhindert effektiv eine Kristallisation der Derivate, verzweigt jedoch bereits in 2-Position. Zuletzt wurde auch die 3-Methylbutoxy-Seitenkette ( $O^iPe$ ) ausgewählt. Sie stellt einen Kompromiß zwischen Löslichkeit und Kristallinität bzw. den zuvor genannten verzweigten Substituenten und dem Hexoxy-Rest dar - die entsprechenden Monomere sind bereits kristallin. Um einen Vergleich zu den zuvor genannten Alkoxy-Seitenketten zu erhalten, wurde des weiteren noch der Hexylsubstituent getestet. Er ist ein Standard-Alkylrest, welcher gute Filmbildung ermöglicht und einen unmittelbaren Vergleich mit der Hexoxy-Seitenkette erlaubt.

**Alkoxyseitenketten** Die Polykondensationen der unterschiedlich alkoxy-substituierten Monomere erfolgt unter den Reaktionsbedingungen der Standardsynthese. Die 4-Iod-2,5-dialkoxy-styrole (**134**) wurden jeweils in THF zusammen mit 0,025 Äquivalenten des Metallspenders  $Pd(dba)_2$ , 0,05 Äquivalenten  $Tris(tert.-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat$  sowie 2,4 Äquivalenten Diisopropylamin umgesetzt. Nach mehreren Tagen Erhitzen unter Rückfluß wurden die Reaktionsmischungen sauer abgebrochen und mit Chloroform extraktiv aufgearbeitet. Im Anschluß erfolgte die Fällung der Polymere **149b,c** mit Methanol bzw. des Produktes **149d** mit Hexan aus den Chloroformlösungen bei nachfolgender Zentrifugation. Die zusammengefaßten Ergebnisse der darauffolgenden Charakterisierung mittels GPC und NMR können der Tab. 4.6 und Abb. 4.24 (GPC-Elugramm) entnommen werden.

Die Polymere  $PPV(OHex)_2$  (**149a**) und  $PPV(O^iPe)_2$  (**149d**) besitzen die höchsten Polymerisationsgrade ( $\overline{P}_n = 78$ ). Beim Vergleich der Polykondensate zeigt sich auch, daß insbesondere die Polymere mit längeren Seitenketten wie  $O^iDec$  und OEH ge-

ringere Polymerisationsgrade aufweisen. Dennoch ist die Molmasse ausreichend um gute Filmbildung zu gewährleisten. Unter dieser Voraussetzung ist daher von einer sterischen Hinderung der Katalyse auszugehen. Im Fall des Isodecoxyrestes ist diese Hinderung jedoch nicht auf die 3-Methylgruppe zurückzuführen. Ersichtlich wird dies gegenüber dem isopentoxysubstituierten Polymer, welches ebenfalls eine 3-Methylsubstitution aufweist. Trotz der Verzweigung hat das Polykondensat **149d** einen sehr hohen Polymerisationsgrad, der mit dem PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) vergleichbar ist. Eine 3-Methylverzweigung zeigt somit keine Nachteile gegenüber einer linearen Seitenkette. Hingegen markiert der 2-Ethylhexoxysubstituent in PPV **149b** die Grenze bei der Verwendung verzweigter Seitenketten. Einen Einbruch des Polymerisationsgrades bei längeren Resten aufgrund der zunehmenden Seitenkettenaggregation, wie dies bei linearen Substituenten beobachtet wird, kann hier ausgeschlossen werden. Die vorliegende Verzweigung verleiht Verbindungen eine schlechte Kristallisierbarkeit, wie bereits von den Monomeren her ersichtlich ist. Vielmehr muß bei einer 2-Ethylsubstitution von einer sterischen Hinderung ausgegangen werden.

Der Vergleich der unterschiedlich substituierten Polymere ist auch unter dem strukturellen Aspekt von besonderem Interesse. So besteht die Möglichkeit, daß aufgrund verschiedener Seitenketten, und bedingt hierdurch unterschiedlicher Sterik am katalytischen Metallzentrum, die 1,1-Defektkonzentration variiert. Überblickt man die 1,1-Defektanteile, so weisen die PPV **149** unabhängig von der Art der Seitenkette Werte von  $x(1,1) \approx 0,19$  auf. Ebenfalls wie beim Polymerisationsgrad wirkt sich die 3-Methylsubstitution der Polymere PPV(O<sup>i</sup>Pe)<sub>2</sub> (**149d**) und PPV(O<sup>i</sup>Dec)<sub>2</sub> (**149c**) nicht negativ auf die Katalyse aus. In der homologen Reihe der Polymere besteht jedoch eine Ausnahme bei PPV(OEH)<sub>2</sub> (**149b**): Sein Defektanteil mit  $x(1,1) = 0,34$  hebt sich deutlich von dem der anderen Verbindungen ab. Eine Erklärung für diesen großen Anteil der isomeren 1,1-Wiederholungseinheit kann mit dem hohen sterischen Anspruch der 2-Ethylsubstitution gegeben werden. Einen Einfluß dieser abweichenden Struktursequenz auf den Polymerisationsgrad kann nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.6: Vergleich der Polymerisationsgrade und 1,1-Defektanteile unterschiedlicher Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenvinylene) **149**. Entsprechende GPC-Elugramme sind in Abb. 4.24 dargestellt.

Pos.	Polymer	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$	$D$	$\overline{P}_n$	$x(1,1)$	$x_{\text{korr}}(1,1)$
1	<b>149a</b> , PPV(OHex) <sub>2</sub>	23,5	2,6	78	0,19	0,16
2	<b>149d</b> , PPV(O <sup>i</sup> Pe) <sub>2</sub>	21,3	1,8	78	0,21	0,17
3	<b>149c</b> , PPV(O <sup>i</sup> Dec) <sub>2</sub>	19,0	2,6	46	0,17	0,15
4	<b>149b</b> , PPV(OEH) <sub>2</sub>	15,0	2,4	42	0,34	0,27

**Hexylseitenkette** Die Polykondensation zum Poly(2,5-dihexyl-*p*-phenylenvinylene) (**155**) erfolgte analog der Standarddurchführung (s. Abb. 4.25). So wurde das 4-

Brom-2,5-dihexylstyrol (**138**) in THF bei Gegenwart von 0,025 Äquivalenten Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), 0,05 Äquivalenten Tris(*tert.*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat und 2,2 Äquivalenten Diisopropylamin umgesetzt. Die Lösung wurde für drei Tage unter Rückfluß erhitzt, wobei jedoch keine Farbänderung zu beobachten war. Eine Aufarbeitung des Reaktionsansatzes unterblieb, da eine Fällung nicht möglich war. Wie die GPC-Analyse zeigt, ist der überwiegende Anteil des Reaktionsgemisches Monomer (s. Abb. 4.26). Im Elugramm sind die Oligomerpeaks bis zum Pentamer zu erkennen, so daß sich unter außer Acht lassen des Monomers (!) ein Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 3$  errechnen läßt. Im Vergleich hierzu wird unter den gleichen Bedingungen bei der Reaktion des hexoxysubstituierten Bromstyrols **133a** ein wesentlich höherer Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 27$  erhalten.

Bei den bisher beschriebenen Polykondensationen von dialkoxysubstituierten Monomeren hat sich das Katalysatorsystem basierend auf Pd(dba)<sub>2</sub>, <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>P, NH<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> und THF als äußerst reaktiv erwiesen. Reaktionssysteme mit dihexylsubstituierten Ausgangsverbindungen, i.e.S. Alkylseitenkettensubstitution im Allgemeinen, stellen jedoch die Reaktivität betreffend eine Ausnahme dar, was auch durch spätere Publikationen bestätigt wird. Aufgrund dieses Verhaltens kann bei der Polykondensation von 1,4-Dibrom-2,5-dioctylbenzol mit 2,5-Dioctyl-1,4-divinylbenzol unter sehr ähnlichen katalytischen Bedingungen mittels MALDI-TOF-MS lediglich ein Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n \approx 3$  bis 4 nachgewiesen werden.<sup>174</sup> In gleicher Weise wurden oligomere Kondensationsprodukte ( $\overline{P}_n = 8$ ; GPC/CHCl<sub>3</sub>) für die Reaktion von Monomer **156** erhalten (s. Abb. 4.27).<sup>199,202,238</sup> Betrachtet man die elektronischen Eigenschaften der verwendeten Aromaten am Beispiel von niedermolekularen Toluol- und Anisol-Derivaten in Bezug auf palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen, so ergibt sich folgender Sachverhalt: Alkylsubstituierte Aromaten zeichnen sich durch eine schwache Desaktivierung bedingt durch einen geringen +I-Effekt aus. Dahingegen zeigen Alkoxyreste neben dem -I-Effekt einen dominierenden +M-Effekt, so daß in der Summe eine starke Desaktivierung resultiert. Die sich hieraus ableitende Reaktivität der Substrate wird im niedermolekularen Bereich bestätigt. So zeigen Anisole zumeist geringere Ausbeuten bzw. es sind höhere Reaktionstemperaturen notwendig, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wie dies für substituierte Toluole der Fall ist.<sup>298</sup> Auf die Polykondensation ist dieses Verhalten jedoch nicht übertragbar, was den Schluß nahelegt, daß es sich um sterische Faktoren handelt. Demzufolge weisen Alkylketten bei den vorliegenden Monomeren einen höheren sterischen Anspruch als Alkoxysubstituenten auf, so daß dieser die Polykondensation entscheidend beeinflusst.

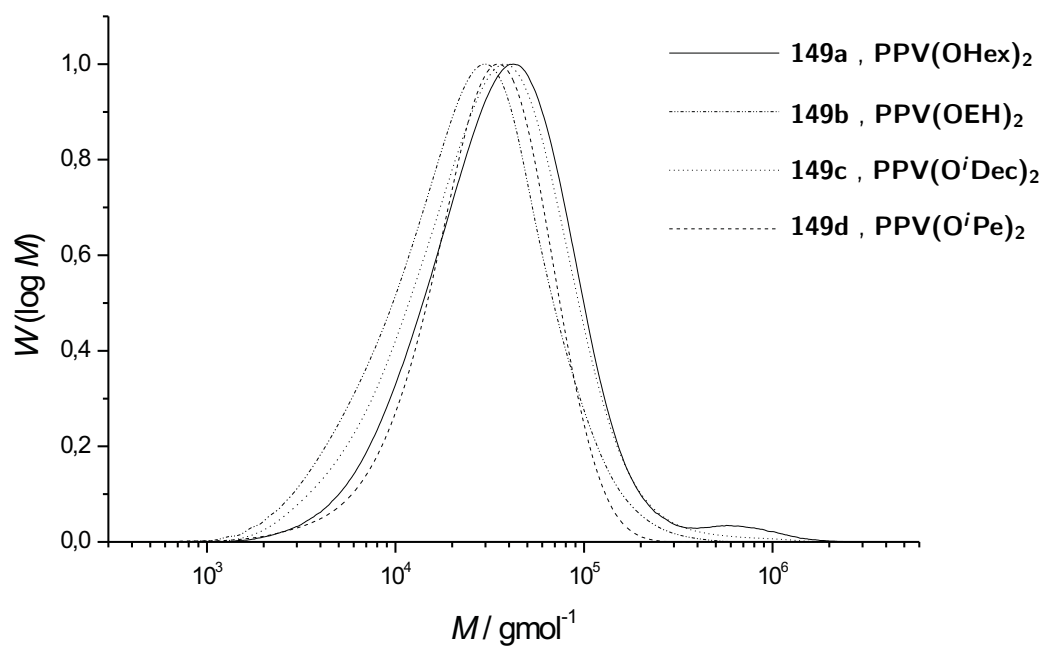


Abbildung 4.24: Normierte Molmassenverteilungen der Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenvinylene) **149** mit unterschiedlicher Seitenkettensubstitution.

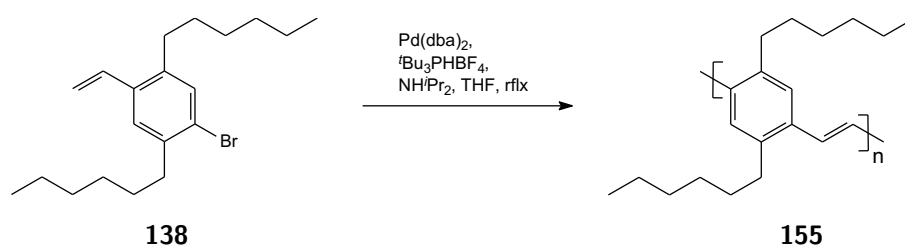


Abbildung 4.25: Polykondensation von 4-Brom-2,5-dihexylstyrol (**138**) zu Poly(2,5-dihexyl-*p*-phenylenvinylene) (**155**, **PPV(Hex)<sub>2</sub>**).

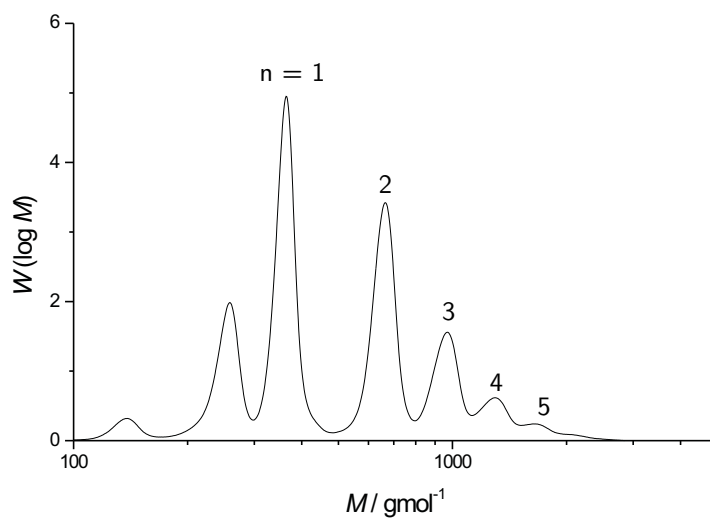


Abbildung 4.26: Molmassenverteilung des Reaktionsgemischs des Syntheserversuchs von Poly(2,5-dihexyl-*p*-phenylenvinyl) (**155**, **PPV(Hex)<sub>2</sub>**). Im Rohprodukt sind maximal Pentamere zu erkennen, wohingegen das Monomer **138** den Hauptbestandteil bildet.

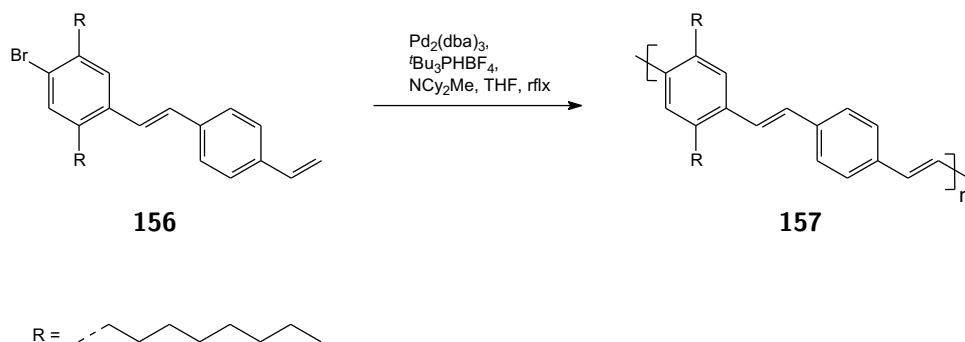


Abbildung 4.27: Literaturbekannte Polykondensation von dialkylsubstituiertem Monomer **156** zu Poly(*p*-phenylenvinyl) **157** mittels angepaßtem Katalysatorsystem basierend auf  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  und Amin (Katalyt. System nach FU).



## Polykondensation bei Temperaturerhöhung

Mit dem ermittelten Referenz-Reaktionssystem [Pd(dba)<sub>2</sub> / P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> / NH<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> / THF] konnte bereits ein beachtlicher Fortschritt bei der Polykondensation (s. Abb. 4.18) verzeichnet werden. Um eine weitere Steigerung des Polymerisationsgrades zu erreichen wurden weitere Bemühungen unternommen, darunter die Erhöhung der Reaktionstemperatur. Im Reaktionssystem ist die maximale Temperatur durch den Siedepunkt des Lösungsmittels Tetrahydrofuran begrenzt. Auch die Verwendung höhersiedender Ether wie 1,4-Dioxan stellt keine Alternative dar (s. Kap. 4.1.2). Eine Möglichkeit, diese Einschränkung zu umgehen, besteht in der Verwendung eines Druckbehälters, so daß Temperaturen oberhalb der Standardsiedetemperatur erreicht werden können. Mit dieser Methode der Reaktionsführung können positive Ergebnisse bei SUZUKI-Polykondensationen erzielt werden.<sup>317</sup>

Im weiteren wurde daher das Monomer 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) im Druckgefäß in Tetrahydrofuran mit 0,025 Äquivalenten Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0), 0,05 Äquivalenten Tris(*tert.*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat sowie 2,1 Äquivalenten Diisopropylamin umgesetzt. Der Reaktionsansatz wurde für zwei Tage auf 150 °C erhitzt, wobei sich ein Überdruck  $\Delta p = 1,5$  bar einstellt. Nach saurem Reaktionsabbruch und extraktiver Aufarbeitung mit Chloroform wurde das PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) mittels Hexan aus der Chloroformlösung gefällt (65% Ausbeute). Die GPC-Charakterisierung ergibt einen deutlichen Unterschied zu Polykondensaten aus Ansätzen niedrigerer Reaktionstemperatur (Reflux). So wird eine geringere mittlere Molmasse  $\overline{M}_n = 16,5 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 55$ ;  $D = 3,6$ ) erhalten. Ebenso ist eine Veränderung der Zusammensetzung der isomeren Wiederholungseinheiten mittels NMR-Spektroskopie nachweisbar. Der Anteil der 1,1-Wiederholungseinheit beträgt  $x(1,1) = 0,25$  ( $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,21$ ), wodurch sich eine Erhöhung des Defektanteils um  $\Delta x(1,1) = 0,06$  im Vergleich zum Polymer unter Rückflußbedingungen ergibt. Die HECK-Reaktion kann zwar prinzipiell durch Druck beeinflusst werden, jedoch werden hierfür Drücke in einem Bereich von 10<sup>3</sup> bis 10<sup>4</sup> bar (Hochdruckbereich) angewendet.<sup>318,319</sup> Der im Experiment verwendete Überdruck war hingegen um drei Größenordnungen niedriger, so daß dessen Auswirkungen vernachlässigt werden können. Die geringere Selektivität der Polykondensation kann vielmehr durch die Temperaturerhöhung erklärt werden. So können HEITZ *et al.* im niedermolekularen Bereich, bei der HECK-Reaktion von Brombenzol mit Ethen, ebenfalls einen geringen Abfall der Selektivität beobachten.<sup>196,197</sup> Es bleibt daher festzuhalten, daß sich eine Temperaturerhöhung bei der Polykondensation im Hinblick auf die Synthese von strukturtreuem Poly(*p*-phenylenvinyl) als nachteilig auswirkt.

## Synthese von Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylen-(2-<sup>13</sup>C)-vinyl)en

Nachdem die HECK-Polykondensation zu Poly(*p*-phenylenvinyl) unter Variation unterschiedlicher Parameter untersucht wurde, sollten mit den verbesserten Reaktionsbedingungen Polymere zur konstitutionellen Strukturaufklärung dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dahingehend zwei Aspekte untersucht. Zum

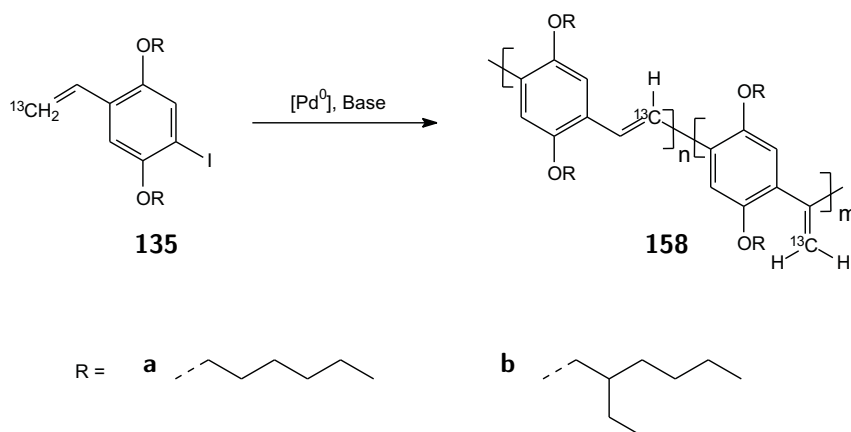


Abbildung 4.28: Synthese der isotopenmarkierten  $^{13}\text{C}$ -PPV(OR) $_2$  **158** mittels HECK-Polykondensation.

einen die Konstitution der Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenvinylene) (s. Kap. 4.1.2) und zum anderen die Struktur des Pfropfcopolymers  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ -*g*-PS (**185**) (s. Kap. 4.5).

Da die in den Polymeren vorhandenen Defektstrukturen bzw. die Verknüpfungseinheiten des Pfropfcopolymers nur einen sehr geringen Anteil der gesamten Wiederholungseinheiten darstellen, gestaltet sich ihr Nachweis in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie als schwierig. Zur Lösung dieses Problems besteht, neben der Möglichkeit von Langzeitmessungen, auch die Isotopenanreicherung der Monomere. Wie bereits in Kap. 4.1.1 ausgeführt wurde, kann eine komfortable  $^{13}\text{C}$ -Markierung der Vinylgruppe von 4-Halogenstyrolen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die  $\beta$ -Position der Vinylgruppe in den Monomeren **135** markiert und daraus die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -PPV(OR) $_2$  (**158**) synthetisiert (s. Abb. 4.28). Aufgrund der Markierung ergibt sich für die Polymere eine zusätzliche, direkte Strukturinformation durch das  $^{13}\text{C}$ -angereicherte Kohlenstoffatom und indirekte Information durch die Kopplung zum Nachbarkohlenstoff mit natürlicher Isotopenverteilung. Darüber hinaus bestehen weitere Kopplungen zu Protonen, die wertvolle Strukturinformation darstellen.

Im weiteren wurden daher die 4-Iod-2,5-dialkoxystryole **135** in THF mit 0,025 Äquivalenten Pd(dba) $_2$ , 0,05 Äquivalenten Tris(*tert.*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat und 2,4 Äquivalenten Diisopropylamin umgesetzt. Nach mehreren Tagen Erwärmen unter Rückfluß (**158a**: 4 d; **158b**: 5 d) wurden die Polykondensationen salzsauer abgebrochen. Im Anschluß an die extractive Aufarbeitung mit Chloroform wurden die Polymere aus der Chloroformlösung gefällt. Für das hexoxysubstituierte PPV wurde zur Fällung Hexan eingesetzt. Dahingegen mußte für  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$  Methanol als Fällungsmittel verwendet werden. Schließlich wurden die  $^{13}\text{C}$ -PPV(OR) $_2$  mit guten Ausbeuten erhalten. Ebenso entsprechen die Massenverteilungen erwartungsgemäß den Polymeren mit natürlicher Isotopenver-

teilung (**158a**:  $\overline{M}_n = 23,0 \text{ kg mol}^{-1}$ ;  $\overline{P}_n = 76$ ;  $D = 2,5$ ; 84% Ausbeute; **158b**:  $\overline{M}_n = 12,1 \text{ kg mol}^{-1}$ ;  $\overline{P}_n = 34$ ;  $D = 2,0$ ; 79% Ausbeute). Die strukturelle Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie kann am Beispiel von **158a** dem Kapitel 4.1.2 entnommen werden.

## 4.2 Syntheseversuch von regioisomerenreinem Poly(*p*-phenylenvinylen) durch Heck-Polykondensation

Ein grundlegendes Ziel ist die Synthese regio regulären Poly(*p*-phenylenvinylen)s unter Anwendung der HECK-Polykondensation. Wie die im Kapitel 4.4 beschriebenen Untersuchungen gezeigt haben, ist die isomere 1,1-Wiederholungseinheit von grundlegender Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften der Polymere. Der Anforderung, den 1,1-Defekt zu unterdrücken bzw. zu vermeiden, konnten die bisher verwendeten Katalysatorsysteme bzw. Reaktionsbedingungen nicht gerecht werden.

Im folgenden Aspekt der Arbeit sollte daher das Konzept untersucht werden, durch gezieltes Monomerdesign eine Vinyliden-Wiederholungseinheit zu verhindern. Um eine solche 1,1-Produktbildung im HECK-Katalysezyklus (s. Abb. 4.17) zu blockieren, muß der Wasserstoff der  $\alpha$ -Vinylposition durch einen unreaktiven Rest substituiert werden. Entsprechende  $\alpha$ - oder  $\alpha,\beta$ -substituierte Poly(*p*-phenylenvinylen)e sind bekannt, jedoch nur auf anderen Synthesewegen zugänglich. Es handelt sich hierbei um fluor- und cyanosubstituierte Materialien (s. Kap. 2.2) mit veränderten elektronischen Eigenschaften. Der einzuführende Substituent sollte eine geringe chemische Reaktivität aufweisen und sterisch anspruchslos sein, um die chemischen und elektronischen Eigenschaften des Polymers nur geringfügig zu ändern. Dieses Anforderungsprofil entspricht einem Methylsubstituenten. Übertragen auf die Monomerstruktur bedeutet dies die Darstellung von (Di-)Isopropenylbenzolen.

### 4.2.1 Syntheseversuch des 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzols durch Stille-Kupplung

Ein etablierter Reaktionsweg zur Synthese von Styrolderivaten ist die palladiumkatalysierte STILLE-Kupplung.<sup>320–323</sup> Im betrachteten Fall wird die  $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ -Bindung zwischen Aromat und Alkenylrest ausgebildet, wobei als Kupplungspartner ein Organylhalogenid und eine organische Zinnverbindung, welche den zu übertragenden Substituenten enthält, eingesetzt werden.

Zunächst bestand die Notwendigkeit entsprechende Zinnreaktanden (STILLE-Reagenzien) darzustellen. Ausgehend von 1,4-Diiod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**), wurden daher verschiedene Syntheserouten zu AA-disubstituierten Bis(trialkylstannyl)-aromaten untersucht, um diese im zweiten Syntheseschritt mit 2-Brompropen (**160**) umzusetzen.

Zu den üblichen Darstellungsmethoden von Zinntetraorganylen zählt die nucleophile Substitution an Trialkylzinnhalogeniden.<sup>324,325</sup> Hierzu wird in einem ersten Schritt der zu übertragende Substituent in eine Organometallverbindung überführt, um anschließend mit dem Zinnhalogenid zu reagieren. Obwohl die auf diesem Weg beschriebene Stannylierung eine gängige Methode zur Funktionalisierung von aro-

matischen Systemen darstellt, ist die Synthese seitenkettensubstituierter Monomere eine besondere Herausforderung. Begründet liegt dies in der anspruchsvollen Sterik der Substitutionsposition in *ortho*-Stellung zu den voluminösen Seitenketten. Die Synthese von 1,4-Bis(tributylstannyl)-2,5-dimethoxybenzol gelingt nur mit schlechter Ausbeute von 26%, dahingegen kann sie durch Einführen des Trimethylstannyl-Restes näherungsweise verdoppelt werden.<sup>140</sup> In analoger Weise üben auch die lateralen Substituenten starken Einfluß aus. Experimente von HIRD *et al.* zeigen, daß die Substitutionsreaktion zu 1,4-Bis(tributylstannyl)-2,5-diethoxybenzol versagt. Es können ausschließlich die dehalogenierten Produkte isoliert werden.<sup>326</sup> Dieses sterische Problem kann durch Verwendung von Trimethylzinnchlorid umgangen werden, so daß die Bis(trimethylstannyl)-Verbindung in einer Ausbeute von 61% isoliert werden kann.<sup>327</sup>

Aufgrund dessen wurde nach dem bekannten Reaktionsprotokoll (s. Kap. 4.1.1) ausgehend vom 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) durch Halogen/Metall-Austausch in Tetrahydrofuran zunächst der Dilithioaromat dargestellt und mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylzinnchlorid umgesetzt, um die AA-Monomervorstufe **159** zu synthetisieren. Es konnte jedoch kein aromatisches Stannan nachgewiesen werden, weshalb als alternativer Syntheseweg die palladiumkatalysierte Stannylierung mit Hexamethyldistannan unter milden Bedingungen gewählt wurde.<sup>324,325</sup>

### Palladiumkatalysierte Stannylierung

Die Synthese des 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzols (**159**) gestaltete sich problemlos als palladiumkatalysierte Stannylierung. Hierzu wurde 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) in 1,4-Dioxan mit 4,9 Äquivalenten Hexamethyldistannan unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) umgesetzt. Im Anschluß an 16 Stunden Rühren unter Rückfluß, wurde schwach sauer aufgearbeitet und mit Diethylether extrahiert. Das erhaltene Rohprodukt wurde abschließend in Ethanol umkristallisiert, so daß 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzol (**159**) in einer Ausbeute von 65% erhalten wurde.

Der Erfolg der Synthese kann neben dem Vergleich der Integrale von aromatischen Wasserstoffen und der Methylprotonen, insbesondere durch die Kopplungen mit den NMR-aktiven Zinnisotopen, <sup>119</sup>Sn und <sup>117</sup>Sn, erfolgen (s. Abb. 4.30).<sup>328–330</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR weist das Signal der aromatischen Protonen (H<sup>3</sup>) Aufspaltungen auf, welche durch die <sup>3</sup>J<sub>H,Sn</sub>- und <sup>4</sup>J<sub>H,Sn</sub>-Kopplungen verursacht werden. Dahingegen ist das Kopplungsmuster der Methylprotonenresonanz (H<sup>4</sup>) auf die <sup>2</sup>J<sub>H,Sn</sub>-Kopplung zurückzuführen. Ebenso wie im Protonenspektrum haben die Zinnuklide Auswirkungen auf das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Hier können die <sup>2</sup>J<sub>C,Sn</sub>- und <sup>3</sup>J<sub>C,Sn</sub>-Kopplungen von C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> gemessen werden. Weiterhin werden Aufspaltungen der Methylresonanz (C<sup>4</sup>) beobachtet, welche den <sup>1</sup>J<sub>C,Sn</sub>-Kopplungen zugeordnet werden können.

## Versuch der Kupplungsreaktion zu 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol

Das von FU *et al.* entwickelte Reaktionssystem für die STILLE-Reaktion ermöglicht auch die Kupplung sterisch gehinderter Vinylbromide bei Raumtemperatur.<sup>331–333</sup> Der Katalysator wird hierbei in situ aus Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und Tris(*tert.*-butyl)phosphan in 1,4-Dioxan gebildet. Ein entscheidender Parameter zur Aktivierung des Reaktionssystems ist die Verwendung von Cäsiumfluorid. Dieses Additiv bewirkt aufgrund der Fluorophilie des Zinns die Bildung von hypervalenten Zinnverbindungen, welche eine effizientere Reaktion nach sich ziehen. Dieser Methode folgend wurde 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzol (**159**) mit drei Äquivalenten 2-Brompropen (**160**) gekuppelt. Nach drei Tagen Reaktionszeit bei 70 °C wurde wässrig aufgearbeitet. Das gewünschte 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) konnte jedoch in NMR-Spektren des Reaktionsgemisches nicht identifiziert werden. Im weiteren wurde deshalb nach alternativen Reaktionswegen gesucht.

### 4.2.2 Synthese des 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzols durch Suzuki-Kupplung

Eine weitere Möglichkeit der palladiumkatalysierten Alkenylierung ist mit der SUZUKI-Reaktion gegeben. Im Gegensatz zur STILLE-Reaktion ist dieser Syntheseweg ausgehend von Alkenylboronsäurederivaten jedoch weniger verbreitet.<sup>321</sup> Dahingegen zeigen die Arbeiten von GENÊT/DARSES, MOLANDER und DOUCET/SANTELLI den besonderen Wert dieser einfachen und bequemen Methode zur Synthese von Styrol-derivaten.<sup>270,274,275,334</sup> Auf diese Weise können aktivierte Arylbromide wie *p*-Brombenzonitril oder *p*-Bromacetophenon mit Kaliumisopropenyltetrafluoroborat bei Verwendung des Katalysators PdCl<sub>2</sub>(dppf)·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Propanol/Wasser-Gemischen (Rückflußtemperatur) in guten Ausbeuten von 70% bzw. 81% gekuppelt werden. Des weiteren können DOUCET und SANTELLI in einem umfangreichen Substratscreening der Kupplung von Arylhalogeniden mit Isopropenylboronsäure am Beispiel des *o*-Bromanisols zeigen, daß auch sterisch gehinderte, desaktivierte Aromaten in guten Ausbeuten (78%) dargestellt werden können. Die im genannten Beispiel unter Verwendung eines Tetraphosphan-Katalysatorsystems gewählte Reaktionstemperatur ist mit 130 °C jedoch ziemlich hoch.

Das Katalysatorsystem basierend auf dem sterisch anspruchsvollen, elektronenreichen Tris(*tert.*-butyl)phosphan und dem Metallspender Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) hat sich seit seiner Einführung durch FU *et al.* auch in der SUZUKI-Reaktion bewährt.<sup>322,323,335–337</sup> So können sogar desaktivierte Chloraromaten bei Raumtemperatur gekuppelt werden. Es sollte daher versucht werden, das Katalysatorsystem bei der Synthese von 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) einzusetzen, um bei hoher Ausbeute mildere Reaktionsbedingungen für das durch die Alkoxyseitenketten desaktivierte Edukt **130a** zu ermöglichen.

## 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol

1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) konnte ausgehend von 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) durch Reaktion mit 2,4 Äquivalenten 2-Propenylboronsäurepinakolester (**162**) synthetisiert werden (s. Abb. 4.29). Alternativ kann auch die freie Isopropenylboronsäure (**163**) eingesetzt werden (Synthese s. Kap. 4.2.2). Im Gegensatz zum sich ableitenden Ester besteht hier jedoch der Nachteil der geringeren Stabilität.<sup>338,339</sup> Die Kupplungsreaktion wurde im zweiphasigen Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch mit zehn Äquivalenten Kaliumphosphat als Base durchgeführt. Des Weiteren wurden zur in situ-Erzeugung des Katalysators Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) und Tris(*tert.*-butyl)phosphonium-tetrafluoroborat benötigt. Nach 48 Stunden Rühren unter Rückfluß wurde die Reaktion basisch aufgearbeitet und das Rohprodukt durch Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan aufgetrennt. Auf diese Weise konnte 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) in einer Ausbeute von 81% isoliert werden.

Die Übereinstimmung mit der Zielstruktur kann speziell durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der C-C-Doppelbindung ( $\delta_{\text{C}} = 144,4$  ( $\text{C}^5$ );  $\delta_{\text{C}} = 115,1$  ( $\text{C}^4$ ) und  $\delta_{\text{H}} = 5,11$  ( $\text{H}^5$ )) und deren Mehrbindungskopplungen nachgewiesen werden. Die Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen von  $\text{C}^1$  ( $\delta_{\text{C}} = 132,5$ ) und  $\text{C}^5$  ( $\delta_{\text{C}} = 144,4$ ) erfolgt auf Basis von Inkrementrechnungen.

## 2-Propenylboronsäure

Die 2-Propenylboronsäure (**163**) wird in einer zweistufigen Reaktionssequenz dargestellt (s. Abb. 4.29).<sup>338,339</sup>

Zunächst wurde 2-Brompropen in die entsprechende Grignard-Verbindung überführt. Hierzu reagierte das Bromid **160** in Diethylether mit 1,1 Äquivalenten Magnesiumspänen. Wurde der Ansatz bis zum Reaktionsstart erwärmt, so reichte später die Exothermie der Reaktion aus, um leichtes Sieden zu gewährleisten. Zusätzlich wurde nach dem Abklingen der Reaktion für 27 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgte die Konzentrationsbestimmung des organometallischen Reagenzes durch Säure-Base-Titration. Hierzu wurde die Probenmenge mit einem Überschuß verdünnter Salzsäure versetzt und mit Natronlauge gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Im nächsten Schritt wurde die Grignard-Verbindung mit Trimethylborat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 20 Stunden Rühren wurde schließlich mit Salzsäure hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Durch Entfernen der Lösungsmittel wurde die Isopropenylboronsäure (**163**) in einer Ausbeute von 34% isoliert und konnte ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Resonanzen der Methyl- und Alkenprotonen des Isopropenylrestes ein sehr breites Signal ( $\delta_{\text{H}} = 4,50$  bis  $7,00$ ), welches den Protonen der Boronsäuregruppe zugeordnet werden kann.

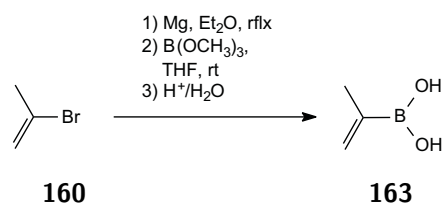
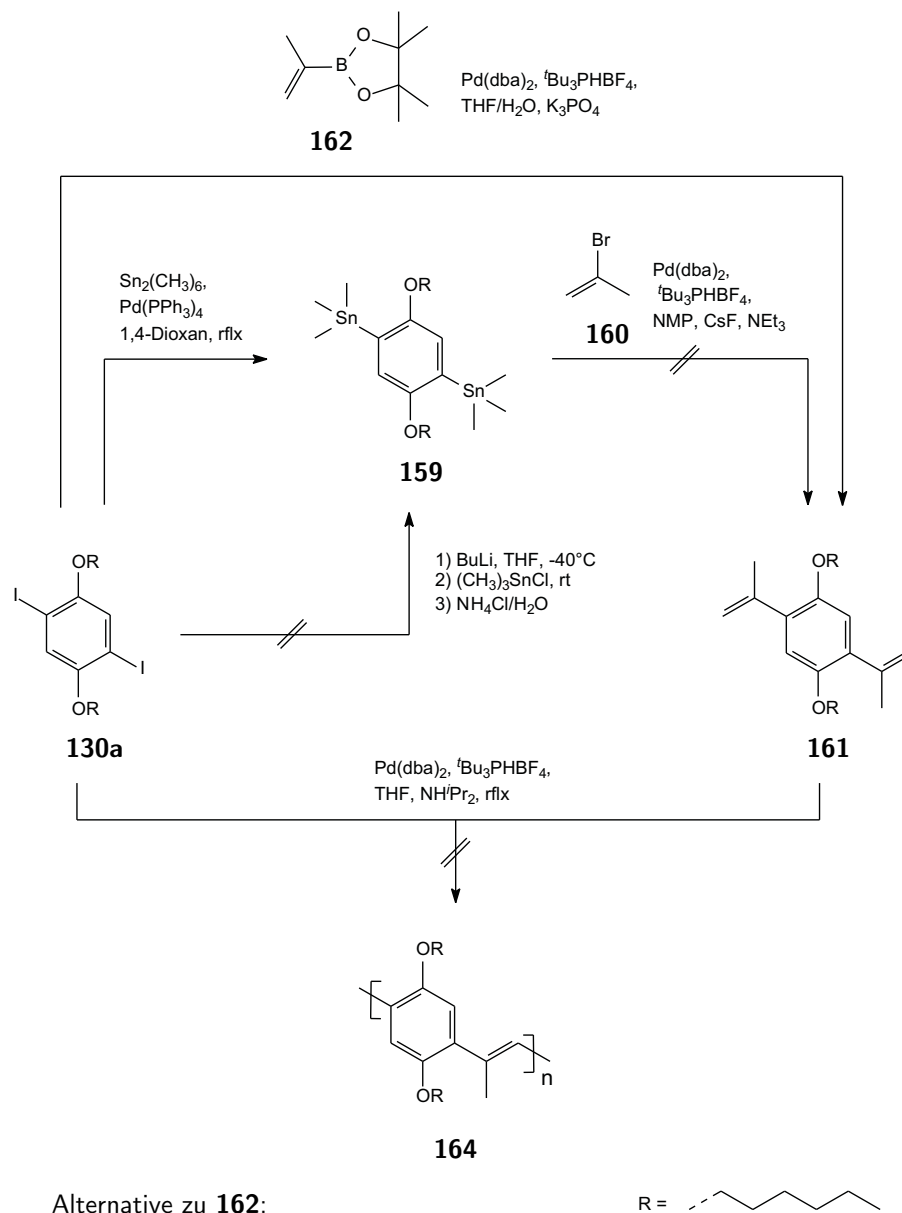
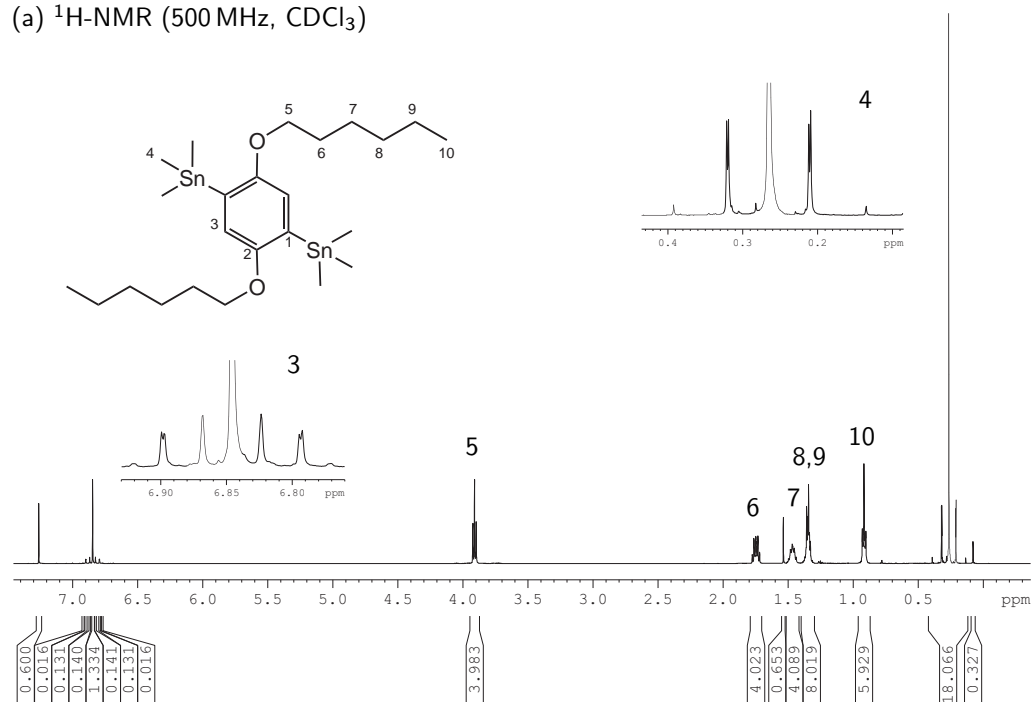


Abbildung 4.29: Syntheseversuch des seitenkettensubstituierten Poly[*p*-phenylen(1-methylvinyl)]s **164** mittels HECK-Polykondensation. Das hierfür benötigte AA-Monomer, 1,4-Di(2-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**), kann problemlos auf direktem Weg mit der SUZUKI-Reaktion dargestellt werden.



(a)  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



(a)  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

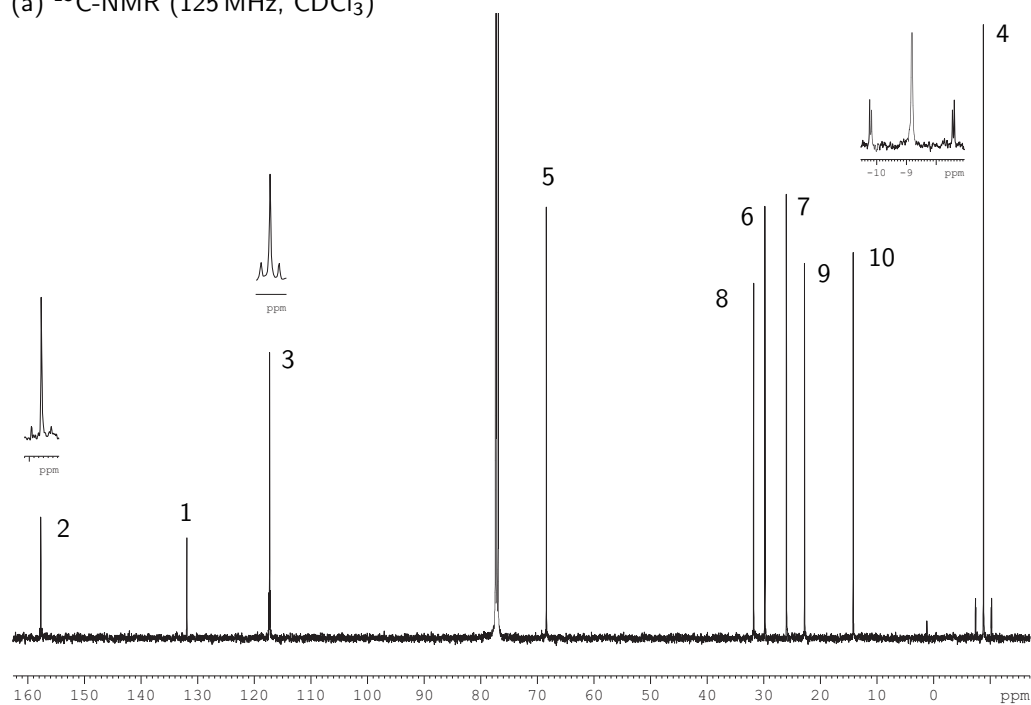
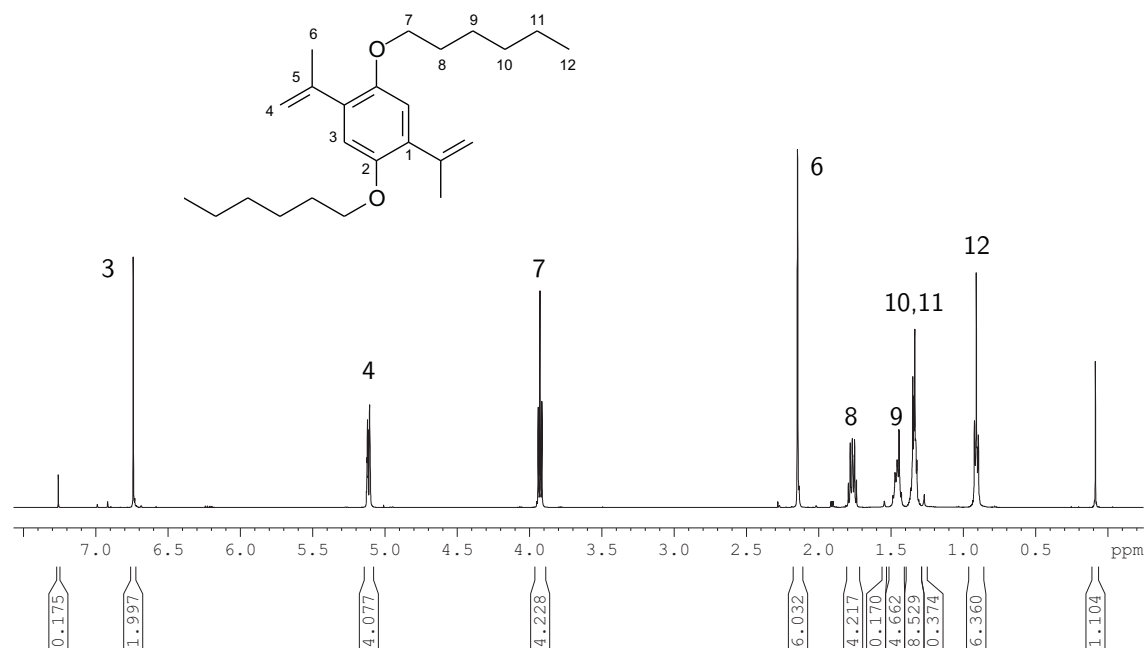


Abbildung 4.30: NMR-Spektren des 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzols (**159**). Die vergrößerten Spektrenausschnitte zeigen durch die Zinnisotope  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  hervorgerufene Signalaufspaltungen.

(a)  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

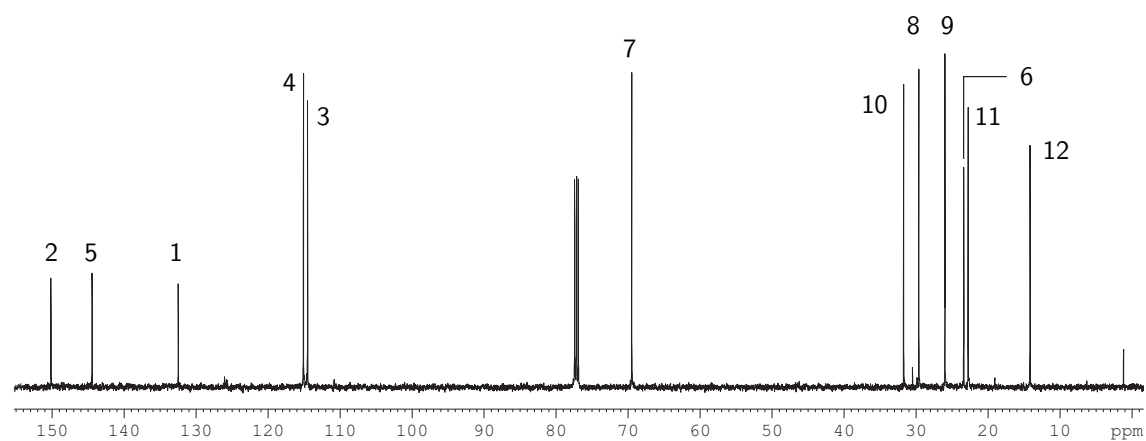


Abbildung 4.31: NMR-Spektren des 2,5-Dihexoxy-1,4-di(2'-propenyl)benzol (**161**).

### 4.2.3 Syntheseversuch des Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen(1-methylvinylen)]s (PPMV(OHex)<sub>2</sub>)

Seit der Einführung des Tris(*tert.*-butyl)phosphan-Liganden zur palladiumkatalysierten C-C-Bindungsknüpfung durch FU *et al.* hat sich dieser auch bei der HECK-Reaktion etablieren können. So können auch elektronisch desaktivierte und sterisch gehinderte Substrate in hohen Ausbeuten gekuppelt werden.<sup>297,298,322,323</sup>

Die für die Polykondensation zu Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen(1-methylvinylen)]s (**164**, PPMV(OHex)<sub>2</sub>) vorliegenden Monomere, 1,4-Di(2-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) und 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**), stellen aufgrund der Desaktivierung durch die Alkoxyseitenketten bzw. als 1,1-disubstituiertes Substrat höhere Ansprüche an das Katalysatorsystem. Mit dem neuen, aktiven Katalysatorsystem basierend auf Tris(*tert.*-butyl)phosphan und Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) sollte daher versucht werden, diesen Ansprüchen gerecht zu werden (s. Abb. 4.29). Hierzu wurden die Monomere im äquimolaren Verhältnis in Gegenwart von 2,5 mol% Palladiumspender, 5 mol% Phosphan und 2,4 Äquivalenten Diisopropylamin in Tetrahydrofuran für fünf Tage unter Rückfluß erhitzt. Die leichte Gelbfärbung der Reaktionslösung war mit der üblichen Abscheidung von Palladiumschwarz, jedoch nicht mit einer Trübung durch entstehende Ammoniumsalze, verbunden. Schließlich wurde sauer aufgearbeitet und eine Fällung mit Methanol probiert. Da kein Niederschlag erhalten wurde, wurde nach dem Entfernen der Lösungsmittel eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsmischung vorgenommen. Im Spektrum können als Hauptbestandteile die Edukte identifiziert werden, daneben geringste Mengen von Verbindungen mit ähnlichen chemischen Verschiebungen, deren Struktur mit Hilfe der EI-Massenspektrometrie aufgeklärt werden kann. Die Probe wurde hierzu unter Anwendung eines Temperaturprogramms und einem Detektionsbereich  $m/z = 25$  bis 1500 vermessen. Zunächst werden bei 100 °C das 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) und untergeordnet 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) nachgewiesen. Bei 150 °C können das Diiodid (**130a**) als Hauptbestandteil und das Dimer **164** als Nebenbestandteil detektiert werden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 200 °C kehren sich die Mengenverhältnisse des Diiodids und Dimers um (s. Abb. 4.32a). Schließlich kann bei 280 °C zwischen den Trimeren **164** mit Vinyl- bzw. Iodendgruppen unterschieden und mit geringer Intensität auch das Tetramer **164** gemessen werden (s. Abb. 4.32b). Eine Diskriminierung der möglichen isomeren di- und trisubstituierten Wiederholungseinheiten (s. Abb. 4.33) kann nicht vorgenommen werden.

Das Ergebnis des Polykondensationsversuchs steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten der Synthese von konventionellem Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylvinyl) (**149**). Bei der Polykondensation des PPV **149** können im Rahmen der NMR-Meßgenauigkeit keine trisubstituierten Wiederholungseinheiten detektiert werden. In diesem Fall handelt es sich um ein sterisch anspruchsvolleres System, da hier eine Wiederholungseinheit mit zwei Phenylresten als Substrat für die Tri-

substitution vorliegt. Bei der Polykondensation von  $\text{PPMV}(\text{OHex})_2$  ist mit den Methylsubstituenten eine vorteilhaftere Sterik gegeben, so daß zwar eine geringfügige Produktbildung nachgewiesen werden konnte, jedoch eine effiziente Kupplungsreaktion unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich war. Infolgedessen war die Zersetzung des Katalysators, die Abscheidung von Palladiumschwarz, zu beobachten.



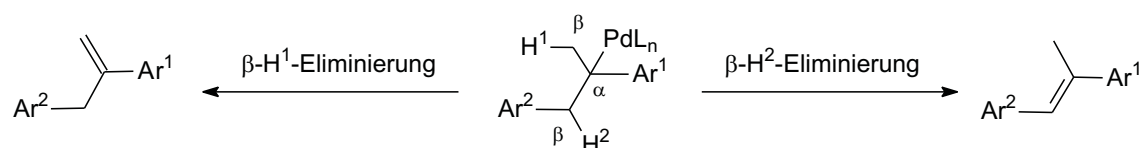


Abbildung 4.33: Ist an die zu substituierende Doppelbindung eine Methylgruppe in  $\alpha$ -Position gebunden, können im HECK-Katalysezyklus zwei unterschiedliche  $\beta$ -Wasserstoffe ( $\text{H}^1$  u.  $\text{H}^2$ ) eliminiert werden. Prinzipiell kann daher zwischen zwei isomeren Produkten mit interner oder terminaler Doppelbindung unterschieden werden.

## 4.3 Synthese der Poly(*p*-phenylenvinyl)en durch Suzuki-Polykondensation

Eine wichtige Voraussetzung für Verbindungen, die in der organischen Elektronik verwendet werden sollen, ist Strukturperfektion, um einheitliche Materialeigenschaften zu gewährleisten. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen (s. Kap. 4.1 u. 4.2) gezeigt werden konnte, hat diese Forderung grundlegende Konsequenzen für die Synthese von Poly(*p*-phenylenvinyl)en durch die HECK-Reaktion. Intrinsisch gebildete 1,1-Defekteinheiten verhindern die Synthese eines regioregulären Polykondensats. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die bisher verwendeten Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen eine Beeinflussung, idealerweise eine Unterdrückung bzw. Vermeidung der 1,1-Defekte, nicht ermöglichen. Eine weitere Strategie regioisomerenreines Poly(*p*-phenylenvinyl)en zu erhalten, besteht im gezielten Design der Monomere. Hierbei wird die 1,1-Produktbildung durch Substitution des  $\alpha$ -Wasserstoffs der C-C-Doppelbindung mit einem unreaktiven Rest verhindert. Wird ein Methylsubstituent gewählt, wird die Polykondensation jedoch ineffizient.

Um die Bildung isomerer Einheiten zu verhindern, muß daher durch eine bevorzugte Reaktivität an der C-C-Doppelbindung eine Substitutionsposition vorgegeben werden. Diese Eigenschaft erfüllen palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen wie die SUZUKI- oder STILLE-Reaktion. Hier legen metalloide Substituenten (Boronsäuregruppen bzw. Stannylreste) eine Substitutionsposition durch die Heteroatom-C-Bindung fest. Die SUZUKI-Reaktion hat nicht nur in der niedermolekularen Variante, sondern auch als Polykondensation (SPC) enorme Bedeutung erlangt.<sup>158,340</sup> Der Anwendungsschwerpunkt liegt bei der Darstellung von Poly(arylen)en, vornehmlich Poly(*p*-phenylen) (PPP), aber auch Poly(arylenvinyl)en (PAV) sind literaturbekannt (s. Kap. 2.3.6). Der Vorteil dieser Kupplungsreaktion besteht in der hohen Reaktivität der Boronsäurefunktionalität, einer weitreichenden Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, dem guten und vielfältigen, synthetischen Zugang der Substrate und letztlich deren toxischer Unbedenklichkeit.

In der SUZUKI-Polykondensation zu Poly(arylenvinyl)en werden bisher unterschiedliche Kombinationen von Metallkomponenten und Halogenkomponenten eingesetzt. Darunter wurden mehrfach Alkenylboronsäureester mit Halogenverbindungen gekuppelt, da beide Monomere leicht zugänglich sind.<sup>165–168</sup> Dihalogenverbindungen stellen zumeist einen zentralen Bestandteil der Monomersynthesewege dar, und Alkenylboronsäureester können bequem durch Hydroborierung dargestellt werden.<sup>341,342</sup> Die zur Hydroborierung notwendigen Alkine können wiederum problemlos aus den Halogenmonomeren durch SONOGASHIRA-Reaktion synthetisiert werden. Ein wesentlicher Vorteil der Hydroborierung besteht darüber hinaus in der Einflusnahme auf die Produktselektivität. So können durch unterschiedliche Katalysatorsysteme gezielt *E*- oder *Z*-Monomere dargestellt werden. Sind *Z*-Produkte über Rhodiumkatalysatoren zugänglich, so zeigt der Zirkoniumkatalysator (SCHWARTZ' Reagenz/Hydrozirkonierung) *E*-Selektivität. Für die angestrebten *E*-Alkenylboronsäure-

ester-Monomere ergibt sich daher die in Abb. 4.34 beschriebene Syntheseroute. Derart kann regio- und stereoisomerenreines Homopolymer dargestellt werden (s. Kap. 4.3.2). In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Synthese von *Z*-Monomer bzw. Polymer verzichtet. Unerlässlich zum Verständnis der HECK-Polykondensate ist dagegen die Untersuchung des 1,1-Defektes. Hier war es von synthetischem Vorteil, den Vinylidendefekt als größere Struktureinheit eines Halogenmonomers aufzubauen. Auf diese Weise konnte das 1,1-Bis(2',5'-dialkoxy-4'-iodphenyl)ethen **173** in einer zweistufigen Synthese ausgehend vom zentralen Monomerbaustein, dem Diiodid **130**, dargestellt werden (s. Abb. 4.35). Die Reaktionssequenz aus Esterreduktion und Alkoholeliminierung konnte vorteilhaft auch in einem Arbeitsschritt ohne Isolierung des Zwischenprodukts durchgeführt werden.

Mit diesen Monomeren steht ein Baukastensystem von Wiederholungseinheiten zur Verfügung, um Polymere zu synthetisieren, welche den HECK-Polykondensaten strukturell entsprechen. Darüber hinaus können charakteristische Defekte gänzlich vermieden bzw. deren Konzentration geändert werden. Nach erfolgter Monomersynthese sollten daher entsprechende Homo- und Copolymere (defektfreie bzw. defekthaltige Polymere) dargestellt werden, um anhand der optischen und strukturellen Eigenschaften den Einfluß der Defekteinheiten zu untersuchen.

### 4.3.1 Monomersynthesen

#### 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dialkoxybenzole

Die Funktionalisierung von aromatischen Verbindungen mit C-C-Dreifachbindungen kann elegant durch Einsatz der SONOGASHIRA-Kupplung realisiert werden. Hierbei reagieren Alkine in Gegenwart eines Palladium-/Kupferkatalysatorsystems im basischen Milieu mit Halogeniden. Auf diese Weise wurden bei Raumtemperatur das einfach trimethylsilylgeschützte Ethin ( $\text{TMS-C}_2\text{H}$ ) und die Diodide **166** in Diisopropylamin umgesetzt (s. Abb. 4.34). Als Katalysatorsystem wurde die Standardkombination aus Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid und Kupfer(I)-iodid verwendet. Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit war vollständiger Umsatz erreicht. Die anschließende wässrige Aufarbeitung ergab in Kombination mit der chromatographischen Produktreinigung an Kieselgel mittels Toluol/Hexan-Gemischen sehr gute Ausbeuten an 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dialkoxybenzolen (**167**) je nach Seitenkettensubstitution von 92% (**a**) und 84% (**b**).

Der Erfolg der Synthesen konnte mittels der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nachgewiesen werden. So konnte ein struktureller Beweis bereits durch Vergleich der Signalflächen von Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe und der aromatischen Protonen geführt werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind, neben den nun vorhandenen Methylkohlenstoffsignalen der TMS-Schutzgruppe bei  $\delta_{\text{C}} = 0,1$ , insbesondere die acetylenischen Kohlenstoffsignale bei  $\delta_{\text{C}} = 101,2$  ( $\text{C}^4$ ) und  $100,2$  ( $\text{C}^5$ ) charakteristisch für die erhaltenen Produkte (s. Abb. 4.36). Jedoch konnte die Signalunterscheidung der Dreifachbindungskohlenstoffe u. a. wegen der hohen Symmetrie der



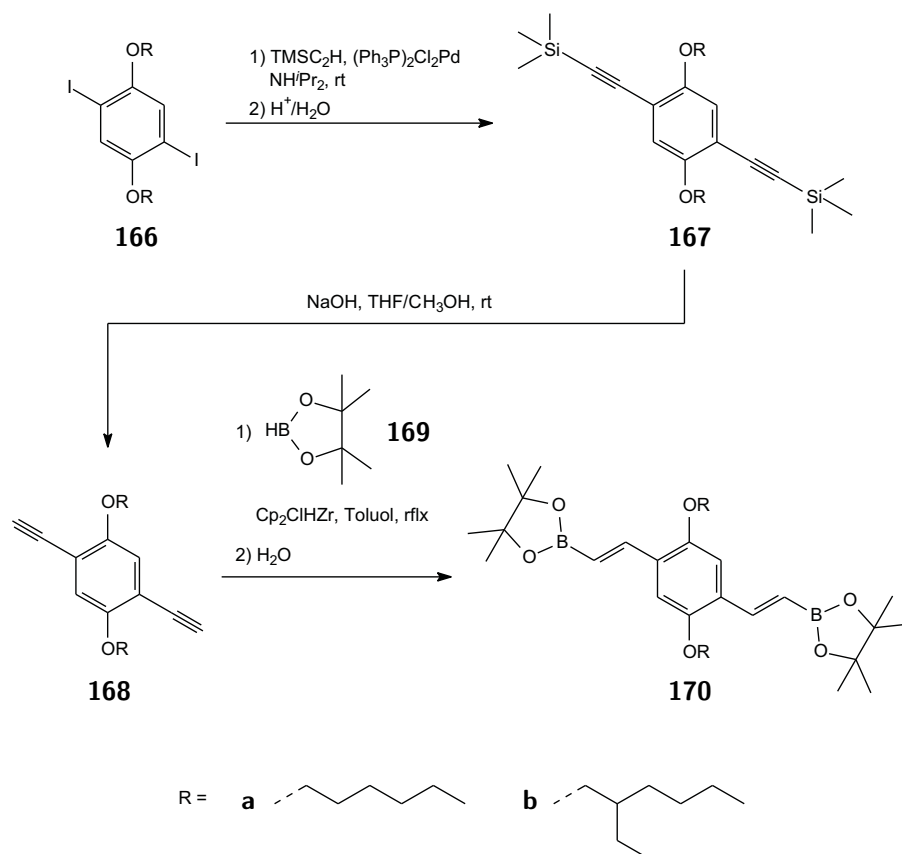


Abbildung 4.34: Synthese der 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-dialkoxybenzole **170**.

Verbindung nicht durch Longrange-Kopplungen erfolgen. Stattdessen mußte eine Inkrementrechnung durchgeführt werden.

### 1,4-Diethinyl-2,5-dialkoxybenzole

Das Entfernen der Schutzgruppe der TMS-geschützten Alkine **167** erfolgt durch Baseneinwirkung (s. Abb. 4.34). Hierzu wurden die Lösungen der 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dialkoxybenzole in THF mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung für fünf Minuten gerührt, wobei vollständiger Umsatz eintrat. Durch extractive Entfernung der wasserlöslichen Anteile wurden analysenreine 1,4-Diethinyl-2,5-dialkoxybenzole **168** in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten (**168a**: 99% ; **168b**: 92%).

Die Strukturen können durch die Alkinprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta_H = 3,32$  (**168a**) nachgewiesen werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann das Signal des unsubstituierten Alkinkohlenstoffs ( $\text{C}^5$ ) anhand des HSQC-Spektrums zugeordnet werden, da bei der  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Messung unter Standardbedingungen ein der Substitution entsprechendes Signal nicht beobachtet werden konnte. Des weiteren ist

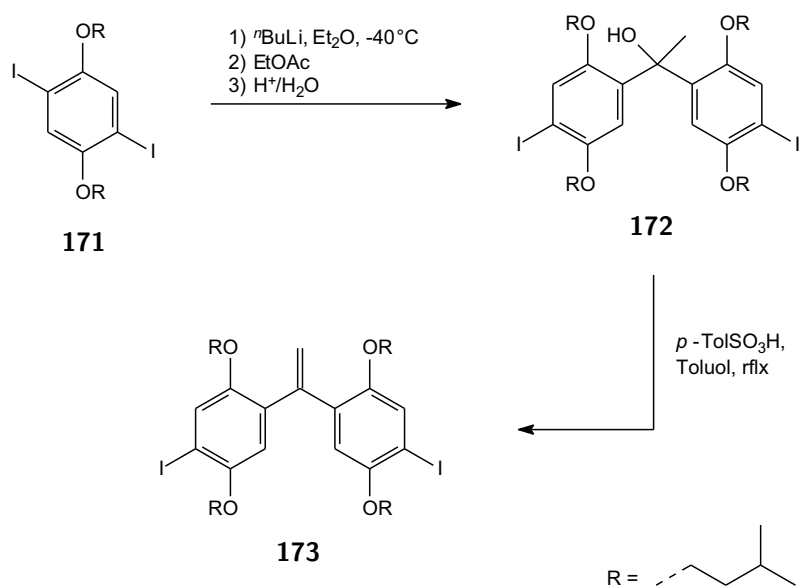


Abbildung 4.35: Synthese des 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethens (**173**).

eine Unterscheidung der Kohlenstoffsignale C<sup>1</sup> und C<sup>4</sup> nur durch Inkrementrechnung möglich.

#### 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-dialkoxybenzol

Die Darstellung der Ethenylboronsäureester **170** erfolgte durch Hydroborierung des Diacetylens **168** auf katalytischem Weg in Anlehnung an eine Arbeit von NE-STEROV *et al.* (s. Abb. 4.34).<sup>168</sup> So wurde das 1,4-Diethinyl-2,5-dihexoxybenzol **168a** mit 1,1 Äquivalenten Pinakolboran (**169**) in Toluol durch den Katalysator Zirconocenchlorid-hydrid (Cp<sub>2</sub>ZrClH, SCHWARTZ' Reagenz) umgesetzt. Nach 16 Stunden Erhitzen unter Rückfluß war vollständiger Umsatz erreicht, so daß mit Wasser vorsichtig hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert wurde. Die erhaltenen Rohprodukte waren von wachsartiger Konsistenz und ließen sich nicht umkristallisieren, weshalb eine Flash-Säulenchromatographie als Aufreinigungsschritt durchgeführt wurde. So wurden durch Elution mit Toluol zwei Schnittfraktionen gewonnen. Erstere Fraktion wurde verworfen, da es sich um ein wachsartiges Isomerenproduktgemisch handelte. Die zweite Fraktion enthielt mit geringen Verunreinigungen den gewünschten, kristallinen Diboronsäureester **170a**. Wegen der Boronatfunktionalitäten und den Alkoxyseitenketten zeigt die Verbindung gute Löslichkeit sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln (Methanol bzw. Hexan). Der notwendige weitere Reinigungsschritt der Umkristallisation gestaltete sich daher schwieriger. Auf diese Weise wurde der Feststoff in sehr wenig Methanol in der Siedehitze gelöst und bei -23 °C auskristallisiert, woraufhin der Diboronsäureester **170a** in einer Aus-

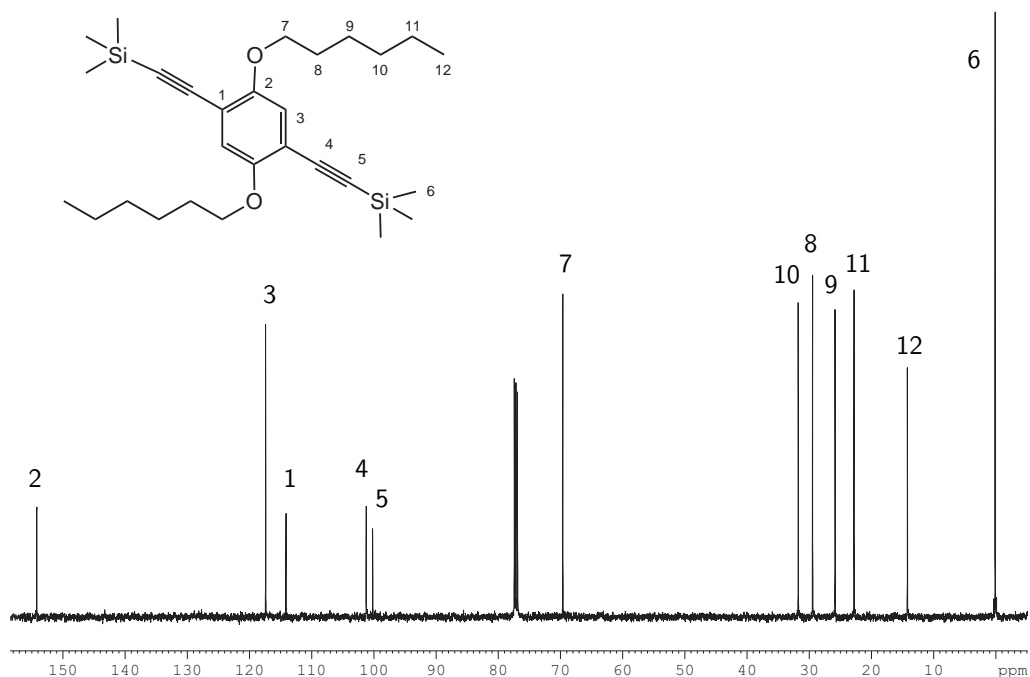


Abbildung 4.36:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des 1,4-Bis(trimethylsilyl-ethynyl)-2,5-dihexoxybenzol (**167a**).

beute von 20% erhalten wurde. Da mittels Dünnschichtchromatographie kompletter Umsatz nachgewiesen werden konnte, ist die geringe Ausbeute auf die beiden Reinigungsmethoden zurückzuführen. Zum einen erniedrigte entgegen Literaturangaben<sup>166,343,344</sup> bereits die Flash-Chromatographie die Ausbeute wesentlich. So konnte das Produkt teilweise nicht eluiert werden, was auf eine Zersetzung hinweist. Zum anderen verursachte das amphipolare Löslichkeitsverhalten eine ineffiziente Umkristallisation.

Als Alternative wurde nach gleicher Vorschrift der 2-ethylhexoxysubstituierte Diboronsäureester **170b** dargestellt. Nach Erhitzen für 22 Stunden, Hydrolysieren und extraktiver Aufarbeitung wurde das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie aufgetrennt. Hierbei kam ein Lösungsmittelgradient von Toluol/Hexan (20/1) bis Methanol zum Einsatz. Schließlich konnte 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**170b**) aus der Methanol-Fraktion in einer Ausbeute von 30% isoliert werden. Das Produkt zeigte nach dieser Trennung in gleicher Weise wie das Homologe **170a** noch Verunreinigungen. Eine notwendige Umkristallisation war jedoch aufgrund der öligen Konsistenz bedingt durch die verzweigten Seitenketten nicht möglich, so daß der Diboronsäureester **170b** ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde.

Die Verwendung von Catecholboran, welches zu leichter kristallisierenden Verbindungen führt, erscheint nicht als aussichtsreich. In diesem Fall sind als Nachteile geringere Regio- und Stereoselektivitäten zu erwarten. Des weiteren zeichnen sich entsprechende Boronsäureester durch eine größere Labilität aus.<sup>343,344</sup>

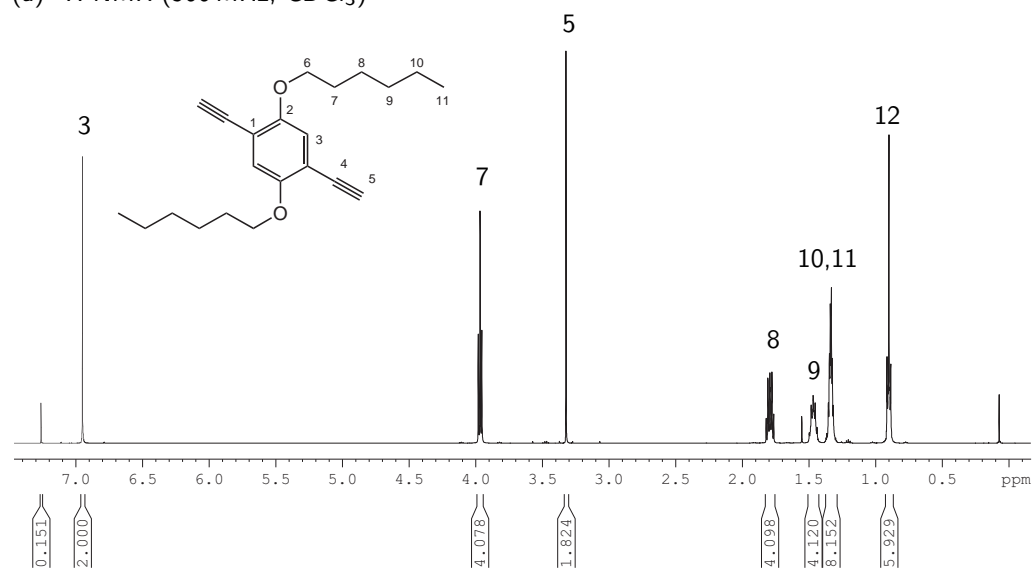
Die Struktur der erhaltenen Diboronsäurepinakolester **170** konnte durch NMR-Messungen belegt werden.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen, neben den Methylnonanzen des Pinakolgerüsts, die charakteristischen Signale der entstandenen C-C-Doppelbindung (**170a**:  $\delta_{\text{C}} = 144,0$  ( $\text{C}^4$ );  $\delta_{\text{C}} = 117,4$  ( $\text{C}^5$ );  $\delta_{\text{H}} = 7,72$  ( $\text{H}^4$ );  $\delta_{\text{H}} = 6,16$  ( $\text{H}^5$ )) auf. Darüber hinaus kann durch die vicinale Kopplung der Alkenprotonen mit  $^3J_{\text{H,H}} = 18,6$  Hz die *E*-Konfiguration der ungesättigten Bindungen bestätigt werden.

### 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen

Die Darstellung des 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**, **DPE**) wurde mit einer zweistufigen Synthese nach einer angepassten Vorschrift von IWAMURA *et al.* realisiert (s. Abb. 4.35).<sup>345</sup> In einer ersten Reaktion wurde an 1,4-Diod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130**) bei  $-40$  °C in Diethylether mit einem Äquivalent Butyllithium ein Iod/Metallaustausch vorgenommen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde der erhaltene Lithioaromat mit Ethylacetat bei zunächst  $-40$  °C dann bei Raumtemperatur, für 16 Stunden umgesetzt. An dieser Stelle wurde von einer wässrigen Aufarbeitung und Isolierung des tertiären Alkohols **172** abgesehen und stattdessen sofort die Eliminierung zum Diphenylethen **173** durchgeführt. Hierfür wurde ein Lösungsmittelwechsel zu Toluol vorgenommen, und nach Zugabe von einem Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. An die wässrige basische Aufarbeitung schloß sich eine chromatographische Auftrennung der Produktmischung an Kieselgel mit einem Toluol/Hexan-Gemisch an. So wurde das 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**) mit einer Ausbeute von 43% erhalten.

Der strukturelle Nachweis ist durch die NMR-Signale der C-C-Doppelbindung bei  $\delta_{\text{H}} = 5,51$  ( $\text{H}^8$ ) bzw.  $\delta_{\text{C}} = 119,4$  ( $\text{C}^8$ ) und  $\delta_{\text{C}} = 145,2$  ( $\text{C}^7$ ) gegeben. Die Unterscheidung der nun unsymmetrischen 3-Methylbutoxy-Seitenketten in 2- u. 5-Substitutionsposition erfolgt mittels der  $^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplung zwischen den Ethenprotonen ( $\text{H}^8$ ) und dem ethersubstituierten Kohlenstoff ( $\text{C}^5$ ) im HMBC-Spektrum (s. Abb. 4.38). So zeigt der Seitenkettensubstituent in 5-Position im Vergleich höhere chemische Verschiebungen.

(a)  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



(b)  $^{13}\text{C}$ -NMR u.  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR (125 Hz,  $\text{CDCl}_3$ )

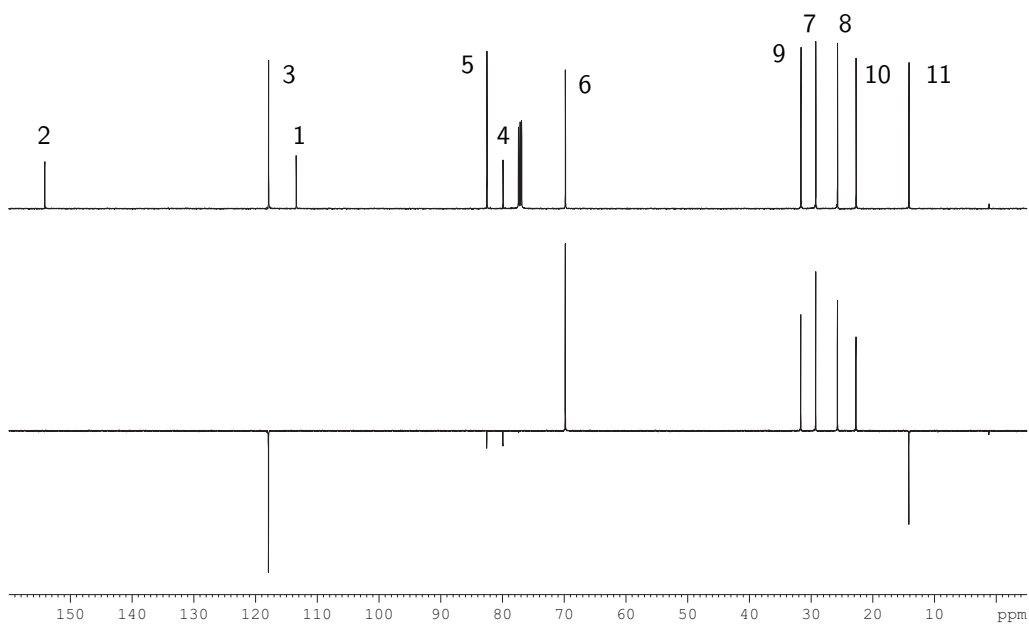


Abbildung 4.37: NMR-Spektren des 1,4-Diethinyl-2,5-dihexoxybenzol (**168a**).

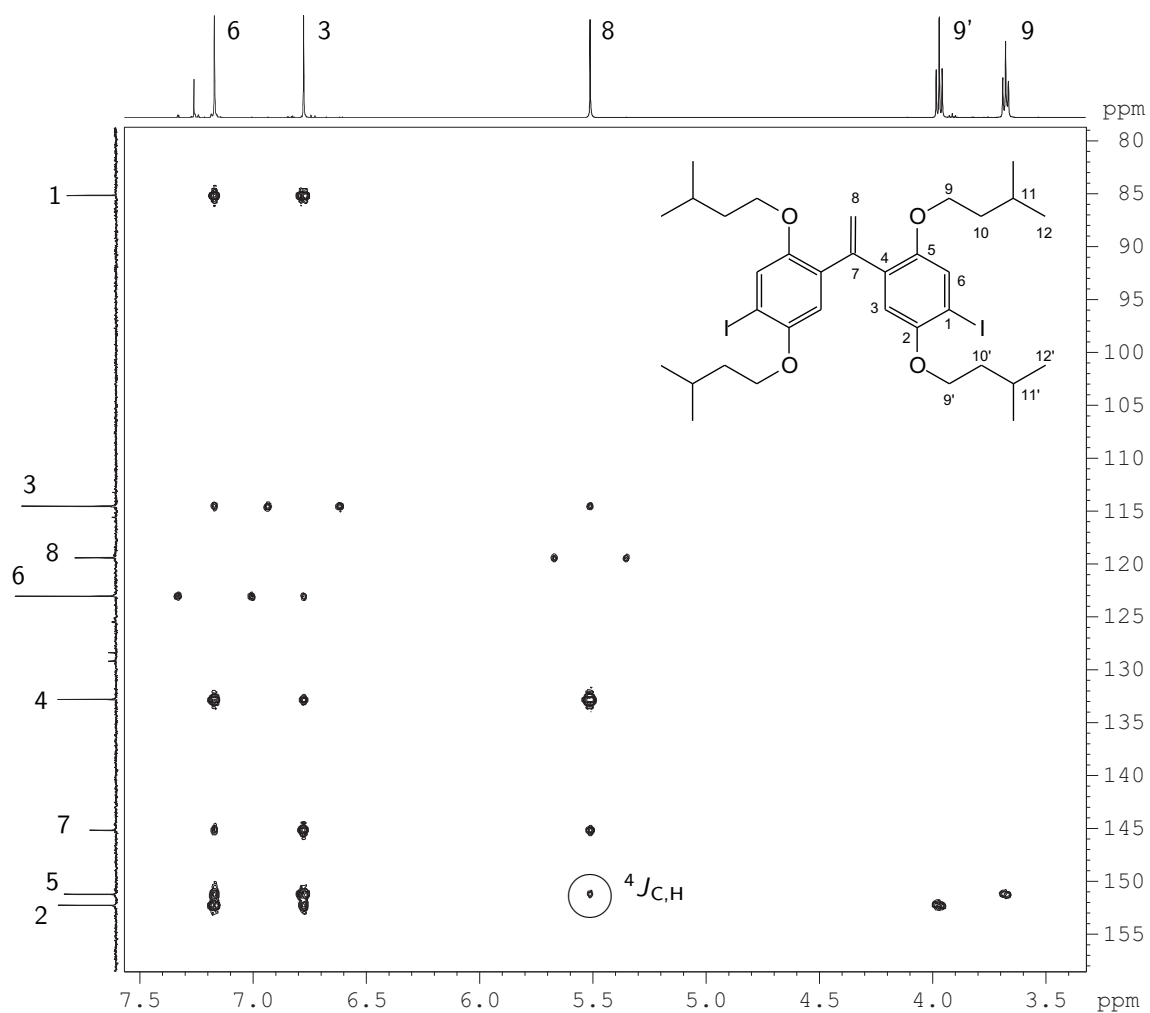


Abbildung 4.38: HMBC-Korrelationspektrum (500/125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des 1,1-Bis-(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethens (**173**). Die Unterscheidung der Seitenkettensubstituenten erfolgt über die  $^4J_{\text{C,H}}$ -Kopplung zwischen  $\text{C}^5$  und  $\text{H}^8$ .

### 4.3.2 Suzuki-Polykondensate

Seit der ersten Anwendung der SUZUKI-Polykondensation zur Synthese von Poly(arylenvinyl)en durch HEITZ *et al.* (Näheres s. Kap. 2.3.6) hat sich die Verwendung von Alkenylboronsäurederivaten durchgesetzt. Eine vergleichbare Entwicklung der verwendeten Katalysatoren kann jedoch nicht beobachtet werden. So basiert das zumeist genutzte Standardsystem auf dem Triphenylphosphan-Liganden,<sup>166–168</sup> aber auch ein ligandenfreies System unter Verwendung von Palladium(II)-acetat ist bekannt.<sup>165</sup> Im Gebiet der niedermolekularen palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen konnten seit Ende der neunziger Jahre große Fortschritte erzielt werden. So führte FU *et al.* ein sehr aktives Katalysatorsystem aufbauend auf dem sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Tris(*tert.*-butyl)phosphan und Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) ein, welches sich auch in der SUZUKI-Reaktion bewährt hat.<sup>322,323,335–337</sup> Auf diese Weise können ITAMI/YOSHIDA *et al.* durch Anwendung unterschiedlicher Reaktionsparameter wie Base und Lösungsmittel sogar eine HECK-SUZUKI-Reaktionssequenz von Vinylboronaten realisieren.<sup>346</sup> Bei der Monomersynthese des 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzols (**161**) konnte das Katalysatorsystem in seiner zweiphasigen Variante (Tetrahydrofuran/Wasser) ebenfalls überzeugen (s. Kap. 4.2.2). Dieses positive Ergebnis wurde daher auf die Polykondensationsreaktionen übertragen.

#### Homopolymere

Zunächst wurden als Vergleichsverbindungen Homopolymere dargestellt, welche nicht über den 1,1-Defekt verfügen (s. Abb. 4.39). Derart wurde Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylvinyl) (**175a**) aus den Monomeren 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**174a**) und 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1"-yl]-2,5-dihexoxybenzol (**170a**) in äquimolarer Stöchiometrie im Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch als AA-BB-Polykondensation dargestellt. Wässrige Lösungsmittelsysteme haben sich als vorteilhaft herausgestellt, da ein höherer Polymerisationsgrad erreicht werden kann.<sup>161</sup> Das eingesetzte Katalysatorsystem setzte sich aus Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) und Tris(*tert.*-butyl)phosphan (Palladium/Phosphan-Verhältnis = 1/2) zusammen. Wie auch bei der STILLE-Polykondensation wurde durch Verwendung eines Palladium(0)-Spenders verhindert, daß durch Reduktion von Palladium(II)-Verbindungen zum eigentlichen Katalysator funktionelle Gruppen der Monomere verbraucht und somit eine gestörte Stöchiometrie der Polykondensation nur zu niedermolekularen Produkten führt.<sup>140</sup> Als Base wurde Kaliumphosphat, welches neben der Anwendung in der Polykondensation<sup>160,161</sup> auch in niedermolekularen SUZUKI-Kupplungsreaktionen sehr gute Ergebnisse zeigt,<sup>347,348</sup> verwendet. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluß unter Rückfluß ( $\theta = 75^\circ\text{C}$ ) für 2,75 Tage erhitzt, wobei die Bildung der roten Polykondensationsprodukte bereits nach sehr kurzer Zeit ( $t \approx 1\text{ min}$ ) erkennbar war. Schließlich fiel das Produkt teilweise aus, woraufhin die Reaktionsmischung mit Salzsäure versetzt und mit Chloroform extraktiv aufgearbeitet wurde. Nach abschließendem Waschen der organischen Phase

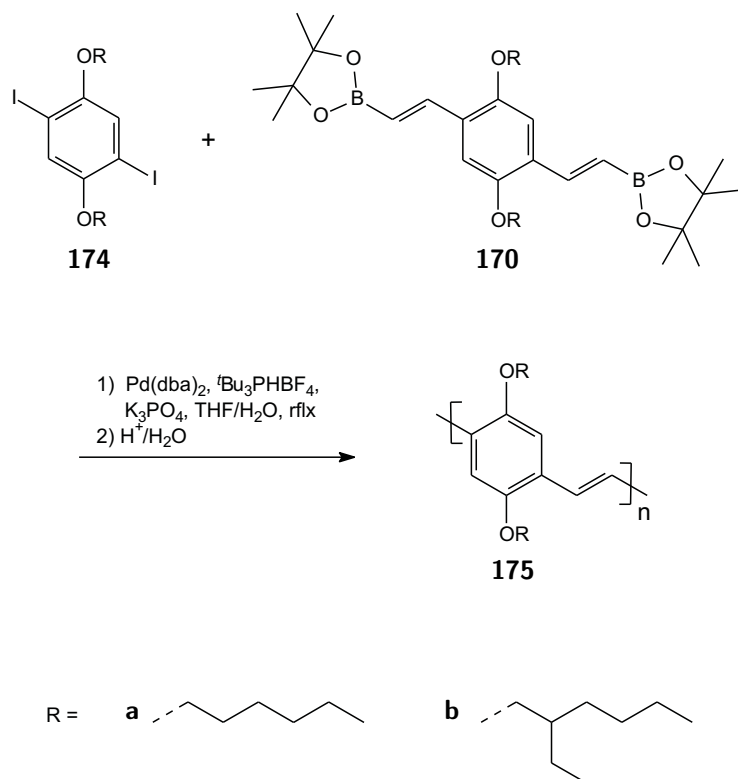


Abbildung 4.39: Synthese der Poly(*p*-phenylenvinylene) **175** mittels SUZUKI-Polykondensation.

mit Wasser wurde diese filtriert. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Filtrats zeigt eine Zusammensetzung aus Monomeren und Oligomeren an. Die Charakterisierung des roten Filtrerrückstandes gestaltete sich aufgrund der schlechten Löslichkeit aufwendiger. Eine ausreichende Löslichkeit besteht jedoch in warmen chlorierten Lösungsmitteln.

Aufgrund dessen erfolgte die Molmassencharakterisierung mittels HT-GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 150 °C gegen Polystyrolstandards. Hierbei wird eine trimodale Verteilung mit der mittleren Molmasse  $\overline{M}_n = 9,5 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 31$ ;  $\overline{N}_R = 63$ ) und einer Polydispersität  $D = 3,4$  erhalten. Der Polymerisationsgrad ist geringfügig höher als der des ähnlichen Polymers **66**. Der Vergleich mit HECK-Polykondensaten zeigt die große Bedeutung der 1,1-Defekte für die Löslichkeit der Polymere. Das in dieser Arbeit synthetisierte HECK-Polykondensat PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**, s. Tab. 4.6) mit einer Defektkonzentration  $x(1,1) \approx 0,19$  zeigt bei weit höherer Molmasse ( $\overline{M}_n = 23,5 \text{ kg mol}^{-1}$  bzw.  $\overline{P}_n = 78$ ) noch gute Löslichkeit. So kann dieses Verhalten des HECK-PPVs auf eine weniger ausgeprägte Kettensteifheit zurückgeführt werden.

Wie auch die GPC-Charakterisierung wurden die NMR-spektroskopischen Messungen oberhalb der Raumtemperatur bei 343 K im chlorierten Lösungsmittel, ( $\text{D}_2$ )-1,1,2,2-Tetrachlorethan, durchgeführt (s. Abb. 4.41 u. 4.42). In den  $^1\text{H}$ -, und  $^{13}\text{C}$ -Spektren können die Hauptsignale der *E*-1,2-Wiederholungseinheit zugeordnet wer-



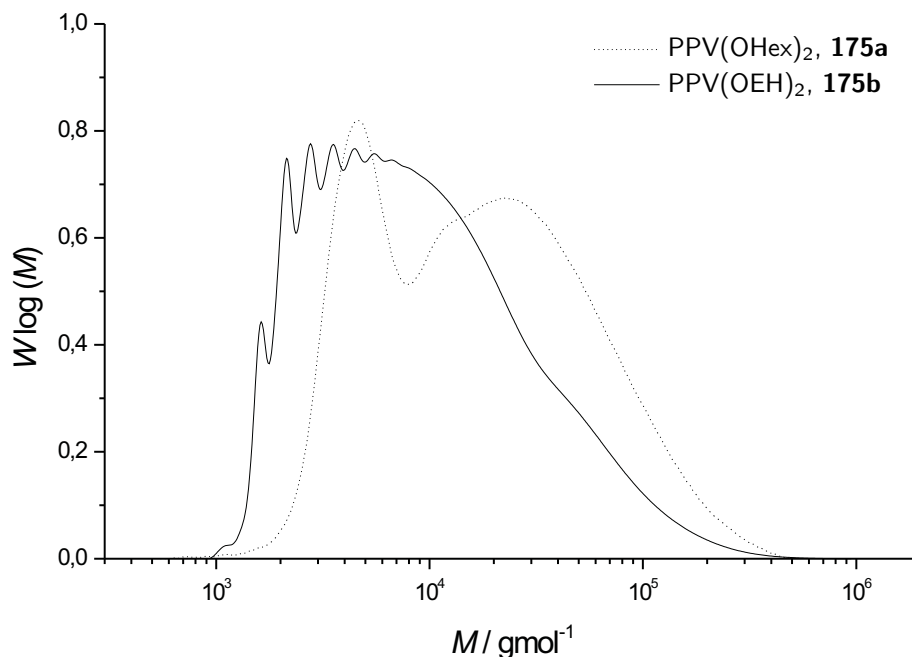


Abbildung 4.40: Molmassenverteilungen der durch SUZUKI-Polykondensation synthetisierten Homopolymere **175a** und **175b**.

den. Weiterhin können schwache Signale bei  $\delta_H = 7,67$  und  $6,12$  durch Vergleich mit den Monomerspektren und aufgrund der bestehenden Kopplungen im  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Spektrum auf funktionalisierte Vinylendgruppen zurückgeführt werden. Ebenso können Vinylendgruppen nachgewiesen werden. Die Signale der *E*- und *Z*-Protonen weisen übliche chemische Verschiebungen von  $\delta_H = 5,22$  bzw.  $5,71$  auf. Das Signal des geminalen Protons kann nur mit Hilfe der  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY-Messung zugeordnet werden, da es sich mit dem Signal der aromatischen Protonen  $\text{H}^3$  überlagert.

Bei genauerer Betrachtung der NMR-Spektren muß des weiteren festgestellt werden, daß auch bei der SUZUKI-Polykondensation keine Strukturperfektion besteht. Im Verschiebungsbereich der Oxymethylenprotonen können neben dem Hauptsignal auch schwache Signale bei  $\delta_H = 3,77$  und  $3,61$  detektiert werden. Zudem zeigt das Methylsignal  $\text{H}^{10}$  der Seitenketten eine kleine Schulter mit geringerer, chemischer Verschiebung. Darüberhinaus können im aromatischen Bereich der NMR-Spektren Signale bei  $\delta_H = 7,01$  und  $6,80$  gemessen werden. Zusätzlich weisen die Seitenketten-signale  $\text{C}^{10}$ ,  $\text{C}^{11}$  und  $\text{C}^{12}$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kleine Schultern auf. Dieses Signalmuster zeigt bei Vergleich mit HECK-Polykondensaten eine Übereinstimmung mit der 1,1-Defektstruktur, wobei jedoch ein Nachweis der vicinalen Protonen nicht möglich ist.

Wie ist eine 1,1-substituierte Wiederholungseinheit bei der SUZUKI-Polykondensation zu erklären? In Konkurrenz zur Kupplungsreaktion des Boronsäureesters,

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 343 K,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ )

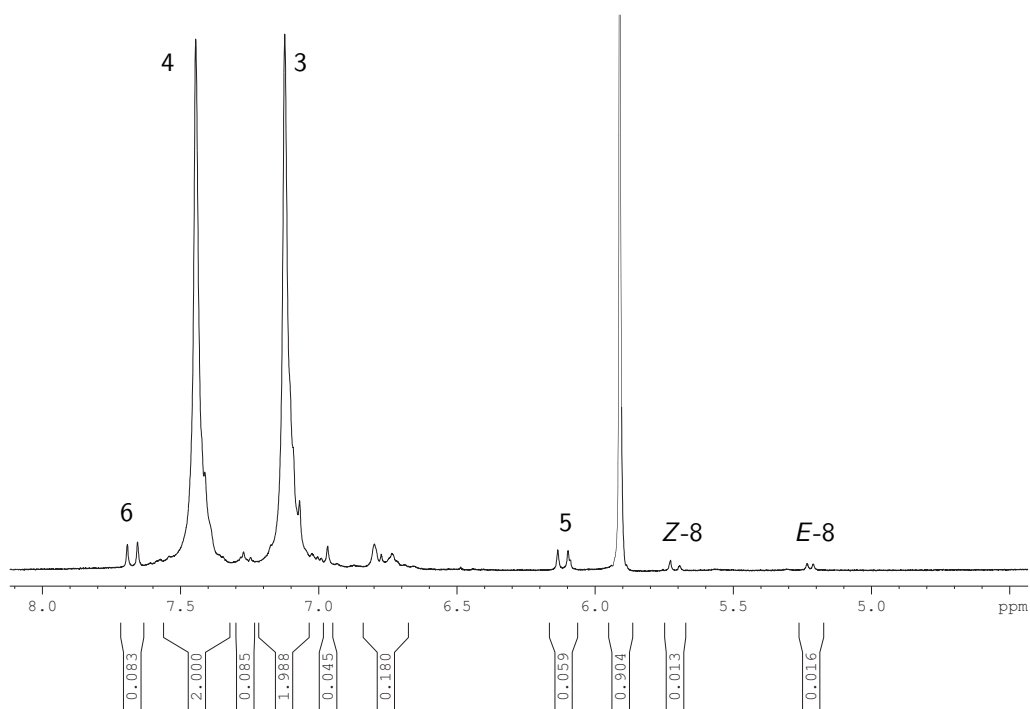
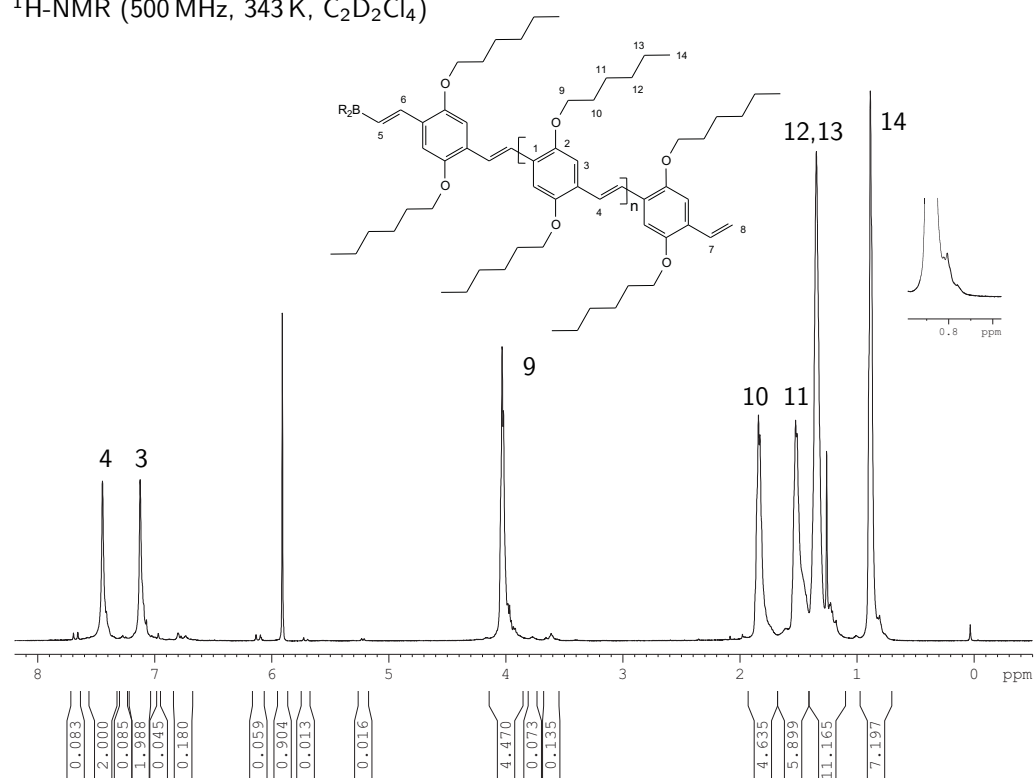


Abbildung 4.41:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch SUZUKI-Polykondensation gebildeten Homopolymers  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (175a).

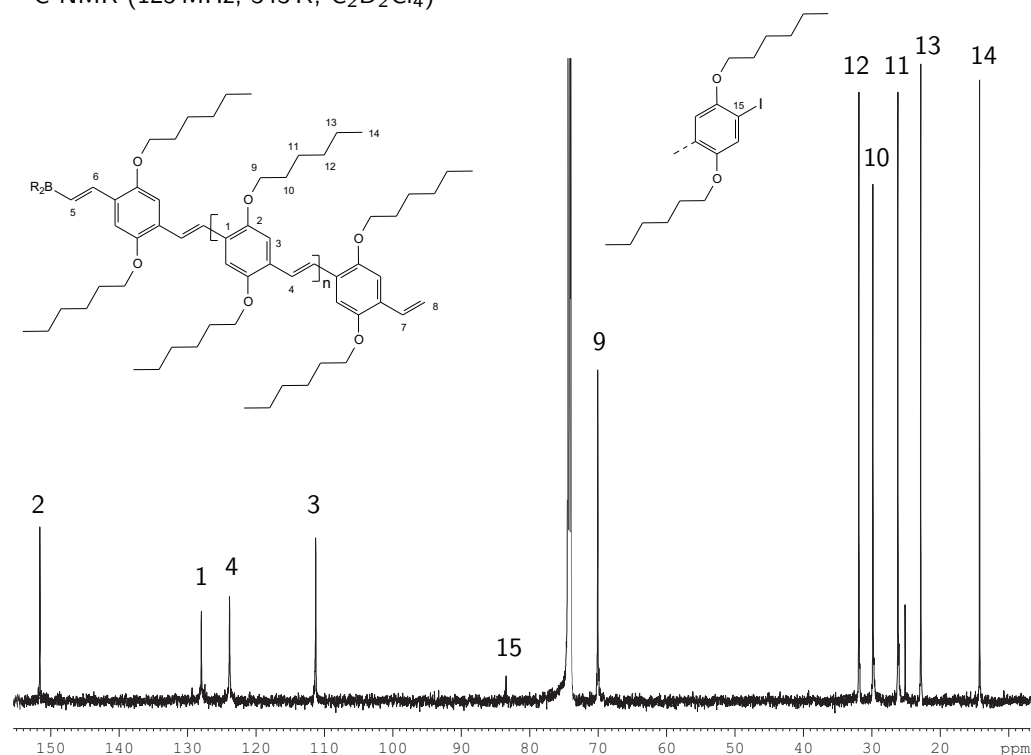


Abbildung 4.42:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des durch SUZUKI-Polykondensation gebildeten Homopolymers PPV(OHex) $_2$  (175a).

ist auch eine HECK-Reaktion der Alkenylfunktion möglich (s. Abb. 4.43). So kann im Katalysezyklus nach der oxidativen Addition des Halogenids und der  $\pi$ -Komplexierung des Alkenylboronats sowohl eine Addition des Palladiumkomplexes an die C-C-Doppelbindung (HECK-Reaktionsweg) als auch eine Insertion in die C-B-Bindung (SUZUKI-Reaktionsweg) erfolgen. Auf niedermolekularer Basis wurde dieses Selektivitätsproblem erstmals von WHITING *et al.* anhand von Vinylboronsäureestern beschrieben.<sup>268,269</sup> Entsprechende Produktverteilungen werden auch bei Kupplungsreaktionen von Kaliumvinyltetrafluorborat beobachtet.<sup>270–275</sup> Die Untersuchungen von WHITING *et al.* und MOLANDER *et al.* zeigen, daß der verwendete Ligand ein zentraler Parameter zur Beeinflussung der Selektivität ist.<sup>268,269,273</sup> Weiterhin kann eine Bevorzugung der SUZUKI-Reaktion durch Verwendung von Additiven (z.B. Natriumacetat, Natriumiodid oder Tetraethylammoniumchlorid) oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel festgestellt werden.<sup>268</sup> Im Hinblick auf die verwendeten Monomere ist von besonderem Interesse, daß *ortho*-substituierte Arylhalogenide unter Verwendung des vierzähligen Phosphanliganden Tedicyp mit hoher Selektivität das SUZUKI-Reaktionsprodukt bilden.<sup>334</sup> So reagieren 2-Bromaceto-phenon bzw. 2-Brombenzonitril mit 1-Propenylboronsäure mit Selektivitäten  $S = 1$  bzw. 0,98 zum 1,2-Substitutionsprodukt. Betrachtet man die angewendeten Reaktionsbedingungen der durchgeführten Polykondensation, unter außer acht lassen des Katalysatorsystems, so sollte eine SUZUKI-selektive Produktverteilung erreicht werden. Diese Erwartung wird durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung bestätigt. Beurteilt man

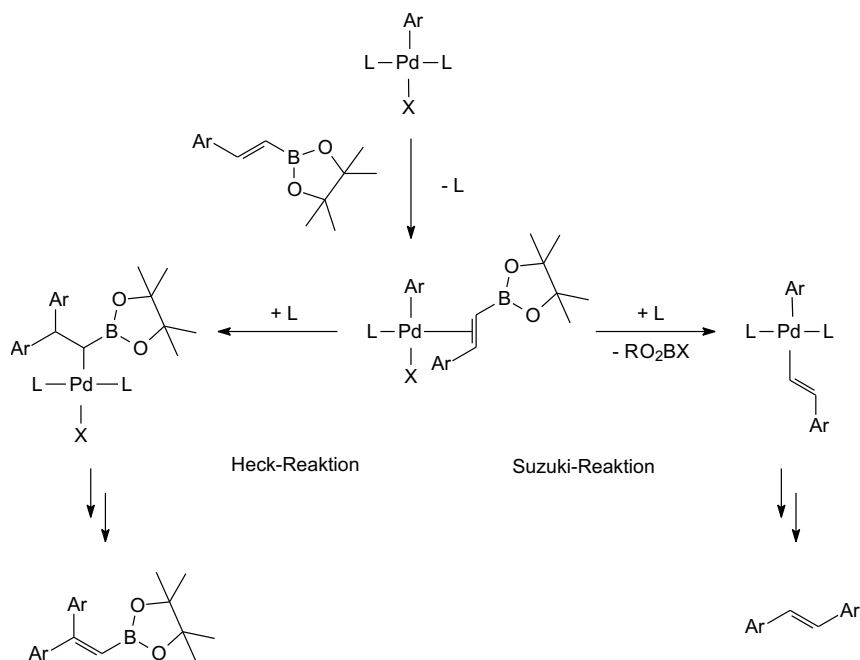


Abbildung 4.43: Alkenylboronate können in Gegenwart von Palladiumkatalysatoren sowohl eine HECK- als auch eine SUZUKI-Reaktion eingehen.

den 1,1-Defektanteil qualitativ, so besteht nur ein sehr niedriger Anteil. Die sich ableitende Selektivität gibt daher die für niedermolekulare Reaktionen ermittelte Tendenz wieder. Letztlich kann daher im Vergleich zu den HECK-Polykondensaten von einer näherungsweise defektfreien, linearen Struktur ausgegangen werden.

Da die zuvor verwendeten Hexoxyseitenketten bei symmetrischer Disubstitution der Monomere eine schlechte Löslichkeit der Polymere bewirken, wurde als Alternative das homologe 2-ethylhexoxysubstituierte Poly(*p*-phenylvinyl) **175b** synthetisiert (s. Abb. 4.39). Die löslichkeitssteigernde Wirkung verzweigter Alkoxyseitenketten ist hinlänglich bekannt. Die Synthese erfolgte in Analogie zu PPV **175a** und es wurde erwartungsgemäß leichtlösliches Polymer erhalten. Die Untersuchungen zeigen jedoch im Gegensatz zum homologen Polymer eine verminderte mittlere Molmasse ( $\overline{M}_n = 5,4 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $\overline{P}_n = 15$  bzw.  $\overline{N}_R = 30$  und  $D = 3,4$ ). Dies ist auf die geringere Reinheit des Dialkenylboronsäureesters **170b** zurückzuführen, weshalb eine exakte, äquimolare Stöchiometrie nicht eingehalten werden konnte. Darüber hinaus können sterische Ursachen, wie dies bei der HECK-Polykondensation nachgewiesen werden konnte (s. Kap. 4.1.2), nicht ausgeschlossen werden.

Die für das homologe PPV(OHex)<sub>2</sub> **175a** festgestellten NMR-spektroskopischen Eigenschaften lassen sich auf das vorliegende PPV(OEH)<sub>2</sub> **175b** übertragen, so daß zwischen den beiden Homopolymeren diesbezüglich keine signifikante Differenz besteht. Ein Unterschied ist jedoch das Fehlen der funktionalisierten Vinylendgruppen.

## 1,1-Defekthaltiges Poly(*p*-phenylenvinyl)-Copolymer

Um den HECK-PPV strukturell entsprechende Polykondensate darzustellen, wurde zunächst das Copolymer **176** synthetisiert (s. Abb. 4.44). Hierzu wurden das Diiodid **174a**, das 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**, DPE) als 1,1-Defektmonomer mit 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-ethen-1''-yl]-2,5-dihexoxybenzol (**170a**) polykondensiert. Die Stöchiometrie der Monomere betrug hierbei 1/1/2, so daß bei vollständigem Umsatz ein 1,1-Defektanteil  $x(1,1) = 1/5$  erreicht wird. Derart ist ein Vergleich mit den HECK-PPV (s. Tab. 4.6,  $x(1,1) \approx 0,2$ ) möglich. Im Hinblick auf die Löslichkeit wurde der Auswahl der Monomerseitenketten besondere Aufmerksamkeit zuteil. Weil die Monomerreinheit für die Polykondensation von immenser Bedeutung ist, wurde hier aufgrund der Ergebnisse der Homopolymerisationen der reinere, hexoxysubstituierte Diboronsäurepinakolester **170a** verwendet. Um einer schlechten Löslichkeit des PPVs aufgrund der Hexoxyseitenketten entgegenzuwirken, wurde als lateraler Substituent der Diiodidmonomere **174a** und **173** die 3-Methylbutoxyseitenkette ausgewählt. Sie verbindet die Vorteile einer besseren Löslichkeit bei geringerer, sterischen Hinderung der Reaktion, wie dies bei der HECK-Polykondensation nachgewiesen werden konnte. Aufgrund der guten Ergebnisse wurden die Reaktionsbedingungen der Homopolymerisationen übernommen. So wurde die Reaktionsmischung für drei Tage unter Rückfluß ( $\theta = 75^\circ\text{C}$ ) erhitzt, darauffolgend extraktiv gereinigt und mit Methanol aus Chloroform gefällt. Schließlich wurde das lösliche, rote Polymer **176** in einer Ausbeute von 96% erhalten.

Die Auswertung der GPC-Messung ergibt eine Molmasse  $\overline{M}_n = 31,7 \text{ kg mol}^{-1}$  bei einer Polydispersität  $D = 6,4$ . Unter Berücksichtigung einer mittleren Molmasse der Wiederholungseinheit  $\overline{M}(\text{WE}) = 285,62 \text{ g mol}^{-1}$  für kompletten Umsatz leitet sich ein Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 111$  ab, womit die außergewöhnliche Katalysatorperformance unterstrichen wird.

Die NMR-Spektren entsprechen den Modellvorstellungen eines Poly(*p*-phenylenvinyl)s mit 1,1-verknüpften Wiederholungseinheiten (vgl. Kap. 4.1.2 u. Abb. 4.46 bzw. 4.47). Jedoch besteht ein auffälliger Unterschied der Protonenspektren zwischen den HECK- und SUZUKI-Poly(*p*-phenylenvinyl)en **149a** und **176** bei der Signalanzahl für die Oxymethylenprotonen der Seitenketten sowie der zur 1,1-Verknüpfung *ortho*-ständigen Aromatenprotonen. Bei den durch HECK-Reaktion synthetisierten Polymeren ist stets ein Signalsatz bestehend aus vier Peaks vorhanden. Das SUZUKI-Polymer zeigt hingegen nur drei unterschiedliche Signale. So fehlen die Peaks bei  $\delta_H = 6,78$  und  $3,71$  (vgl. chem. Verschiebungen in Abb. 4.8). Entsprechend können im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Signale bei  $\delta_C = 150,5$ ,  $132,0$  und  $115,4$  gemessen werden (vgl. chem. Verschiebungen in Abb. 4.9). Dieser Sachverhalt ist auf die fehlende [1,1/1,1]-Sequenz zurückzuführen, die aufgrund der vorliegenden Monomerfunktionalisierung ausgeschlossen ist. So ergibt die Kupplung von Diboronsäureester **170a** mit Diiodid **174a** eine [*E*-1,2/*E*-1,2]-Sequenz und die alternative Reaktion mit dem defekthaltigen Diiodid **173** ausschließlich [*E*-1,2/1,1]-Sequenzen. Im Vergleich zu den zuvor synthetisierten Homopolymeren können aufgrund des hohen Polymeri-

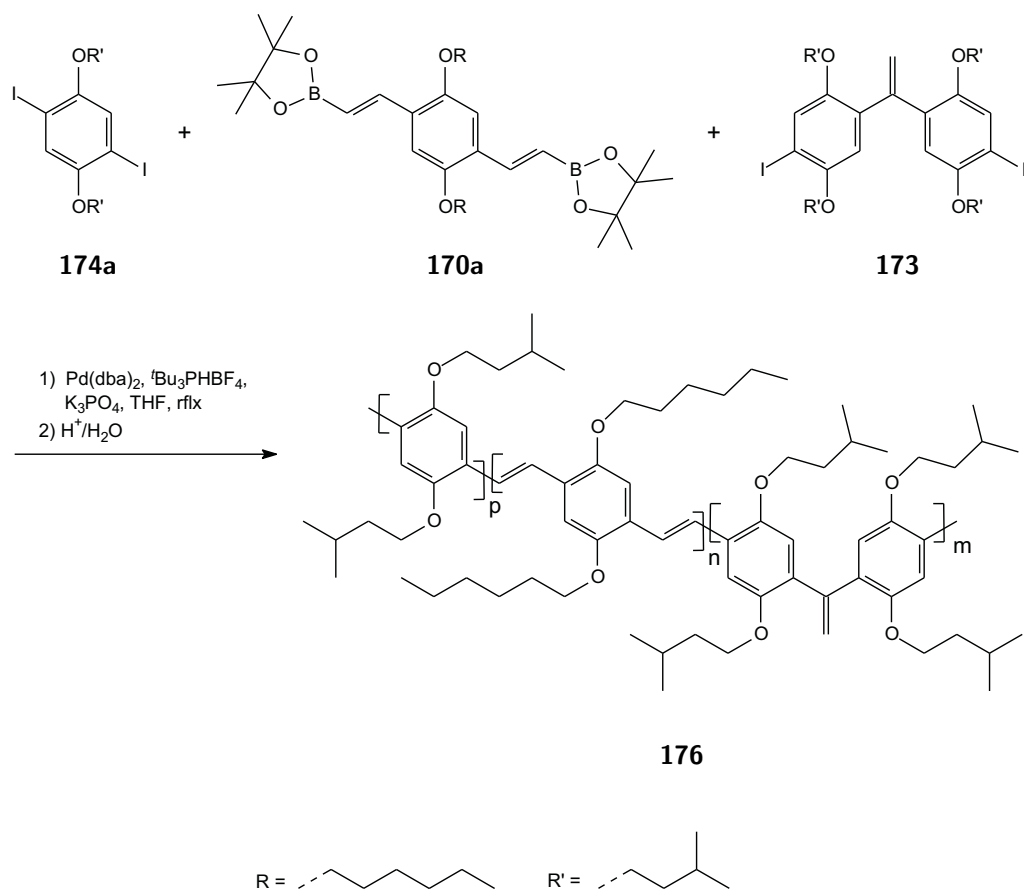


Abbildung 4.44: Synthese von defekthaltigem Poly(*p*-phenylenvinylene) (**176**) ( $x(1,1) = 0,15$ ) mittels SUZUKI-Polykondensation.

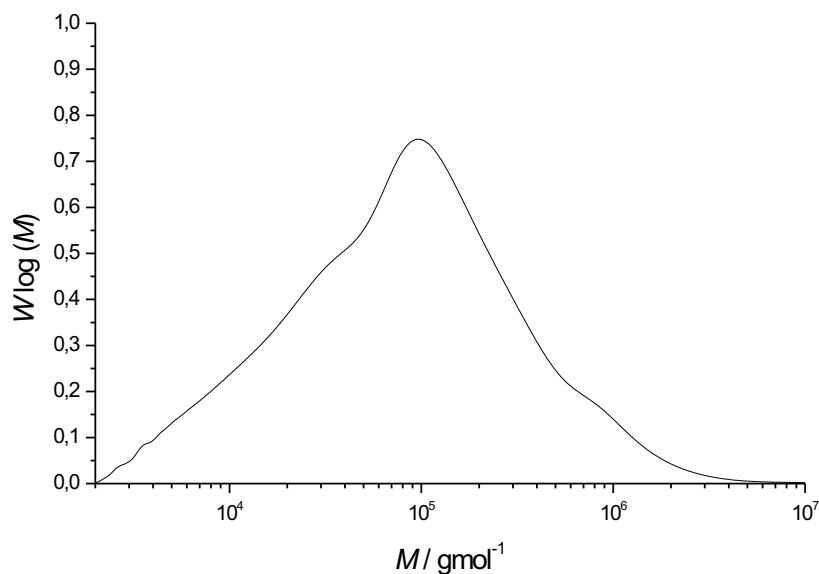


Abbildung 4.45: Molmassenverteilungen des durch SUZUKI-Polykondensation synthetisierten Copolymers **176**.

sationsgrades zudem keine Endgruppen nachgewiesen werden. Eine Zuordnung der unterschiedlichen Seitenketten ist nur durch Vergleich mit Modellverbindungen möglich. So kann die Festlegung der Seitenketten a und b durch die Spektren des DPE-Monomers **173** erfolgen (s. Abb. 4.38) und auf die nächste, komplexere Verbindung das Trimerchromophor-PPV **177** übertragen werden. Durch Vergleich mit dem Polymer **177** kann wiederum der zusätzliche Signalsatz (insbesondere Oxymethylen- und Methylprotonen) der Seitenkette c zugeordnet werden.

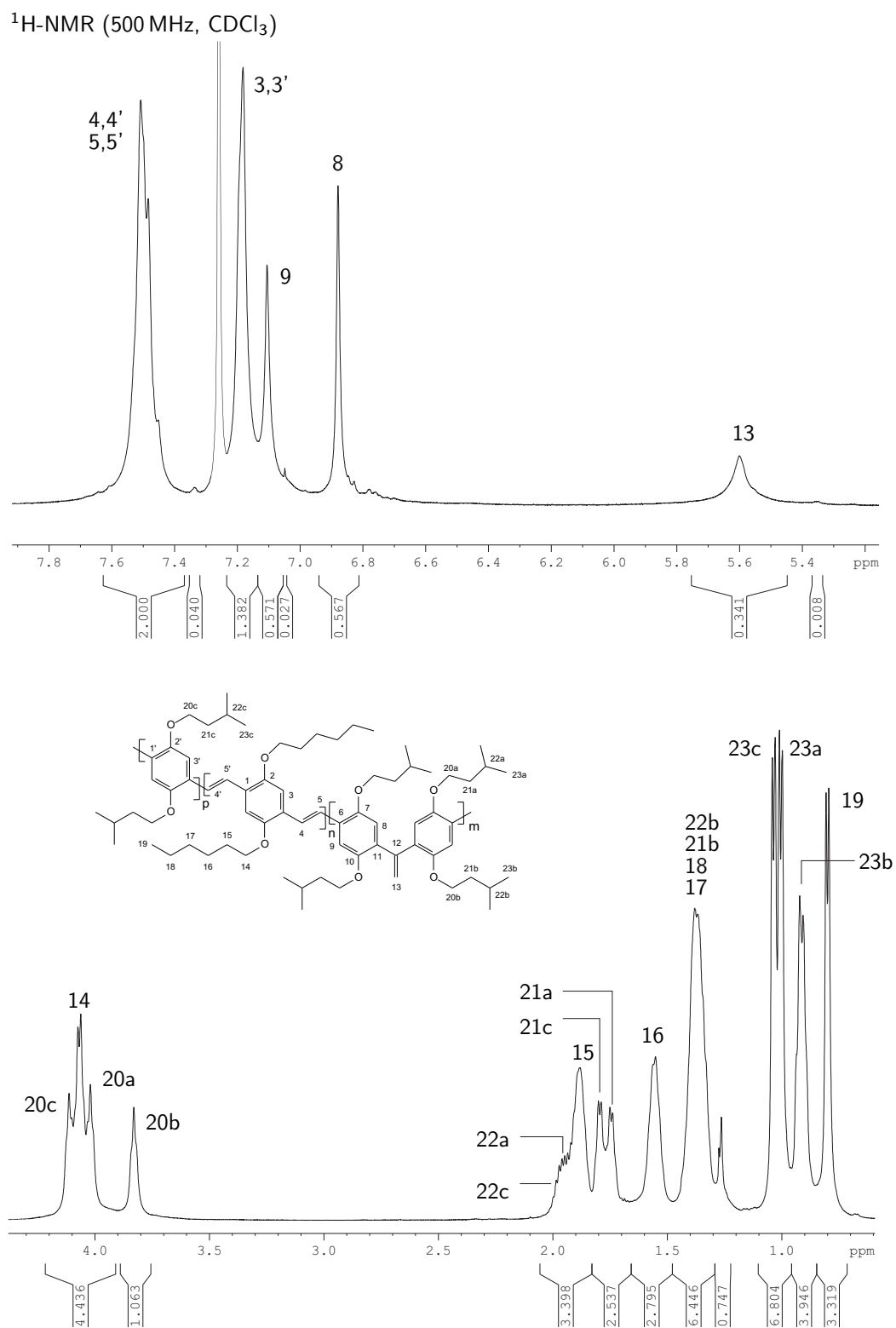


Abbildung 4.46: Aromatischer/alkenylischer Bereich bzw. Seitenketten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des durch SUZUKI-Polykondensation synthetisierten, 1,1-defekthaltigen PPV **176**.



$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

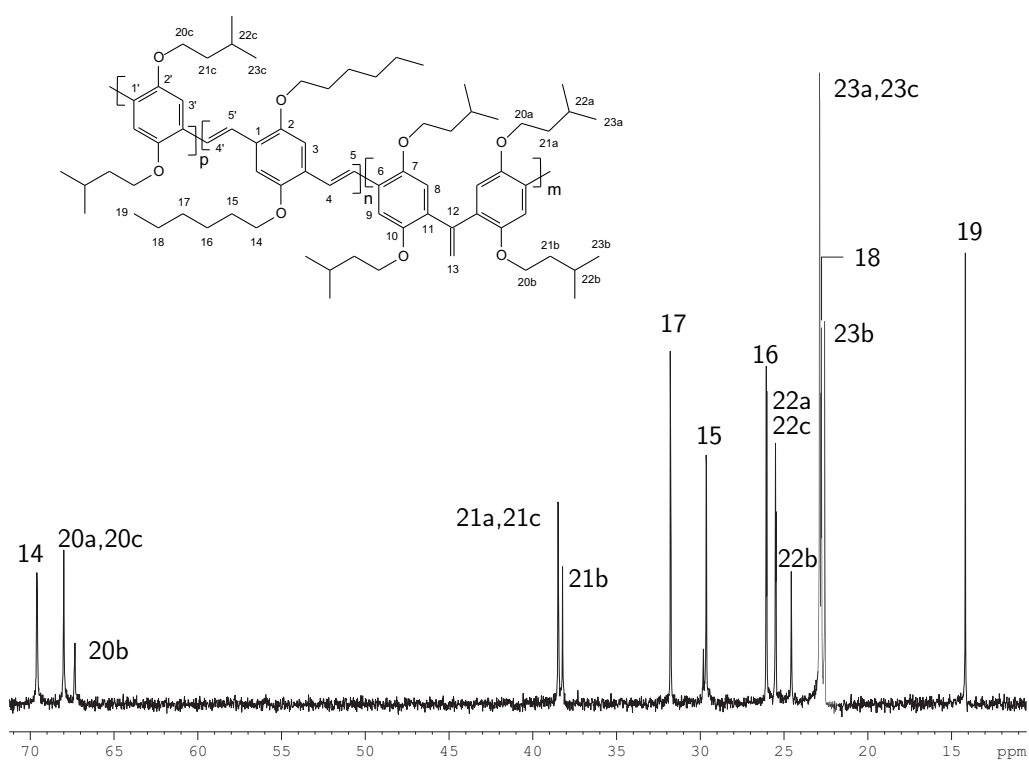
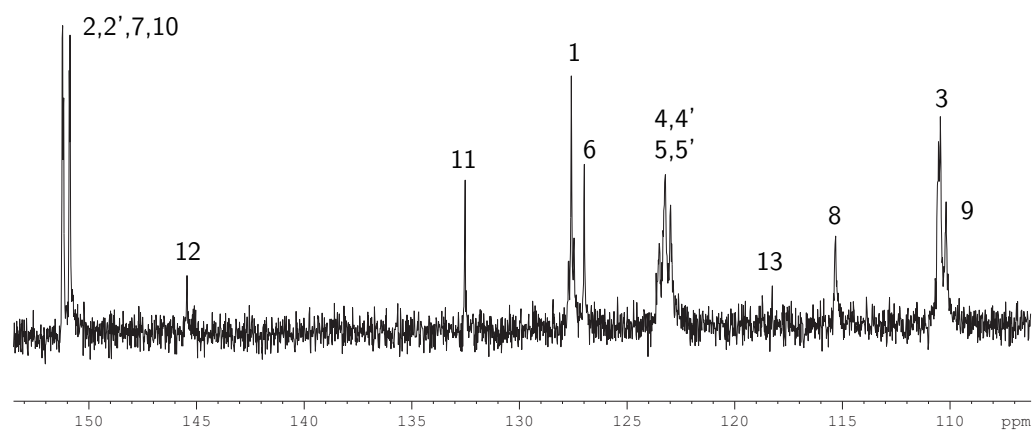


Abbildung 4.47: Aromatischer/alkenylischer Bereich bzw. Seitenketten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des durch SUZUKI-Polykondensation synthetisierten, 1,1-defekthaltigen PPV **176**.

## Trimerchromophor-Poly(*p*-phenylenvinylen)

Nachdem mit der Synthese des Copolymers **176** gezeigt werden konnte, daß gezielt Poly(*p*-phenylenvinyl)en mit definiertem 1,1-Defektanteil darstellbar sind, sollte nun der folgende Aspekt genauer untersucht werden: Welchen Einfluß übt eine Erhöhung des Defektanteils auf die Eigenschaften des Polymers aus? Die angewendete Reaktionsart, die Polykondensation, läßt ausschließlich eine 1/1-Stöchiometrie der Monomere zu, wenn hohe Polymerisationsgrade erreicht werden sollen.

Wird die Auswahl der verwendeten Monomere auf den Alkenylboronsäureester **170a** und das Defektmonomer **173** beschränkt, ist maximal ein Defektanteil  $x(1, 1) = 1/3$  möglich (s. Abb. 4.48).

Darüber hinaus ist durch diese Einschränkung der Monomere auch eine statistische Verteilung der Defekte ausgeschlossen. Vielmehr beträgt der Abstand zwischen 1,1-Defekten exakt drei Wiederholungseinheiten (strenge Alteranz). Im übrigen galten, neben der Vergleichbarkeit mit Polymer **176**, für die Auswahl der Monomere bzw. Seitenketten die gleichen Überlegungen wie zur Synthese von **176** (s. Kap. 4.3.2).

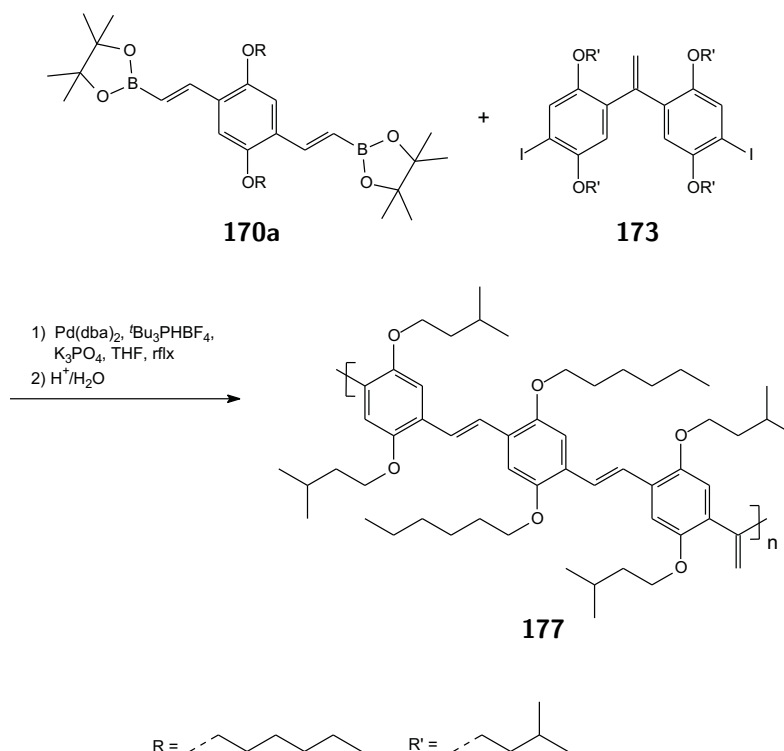


Abbildung 4.48: Synthese von defekthaltigem Poly(*p*-phenylenvinyl) **177** (streng alternierend;  $x(1,1) = 0,3$ ) mittels SUZUKI-Polykondensation; Trimerchromophor-PPV.

Die Reaktionsdurchführung erfolgte in Analogie zur Synthese des PPV **176**. So wurden das 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methoxybutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**) als 1,1-Defekt-

monomer mit 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1"-yl]-2,5-dihexoxybenzol (**170a**) in äquimolarer Stöchiometrie polykondensiert. Nach dreitägigem Erhitzen unter Rückfluß ( $\theta = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) wurde extraktiv aufgearbeitet und schließlich das Produkt mit Methanol aus Chloroform gefällt, woraufhin gelbes Trimerchromophor-PPV **177** in einer Ausbeute von 44% erhalten wurde. Es zeigte sehr gutes Löslichkeitsverhalten, was auf die Seitenkettenalternanz und den hohen Anteil an 1,1-Defekten zurückzuführen ist.

Die niedrige Ausbeute (bzw. Umsatz) macht sich in der Molmassenverteilung bemerkbar (s. Abb. 4.49), die neben Oligomerpeaks bimodal verteilt ist. So wird eine im Vergleich zum Copolymer **176** niedrigere Molmasse  $\overline{M}_n = 21,8\text{ kg mol}^{-1}$  bei einer Polydispersität  $D = 4,6$  erreicht. Der sich ableitende Polymerisationsgrad beläuft sich daher auf  $\overline{P}_n = 26$  ( $\overline{N}_R = 51$ ), bzw. nominell betrachtet auf  $\overline{P}_{n,nom} = 77$ . Bereits bei der Synthese des defekthaltigen PPV **176** konnte eine Differenz zwischen dem theoretischen Defektanteil für kompletten Umsatz ( $x(1,1) = 0,2$ ) und dem Experiment ( $x(1,1) = 0,15$ ) festgestellt werden. Dieser gehemmte Einbau des Defektmonomers **173** macht sich insbesondere bei der Polykondensation mit ausschließlich diesem Diiodidmonomer bemerkbar. Aufgrund des niedrigen Umsatzes bei den vorgegebenen Reaktionsbedingungen, wurde daher nur ein (vergleichsweise) geringer Polymerisationsgrad erreicht.

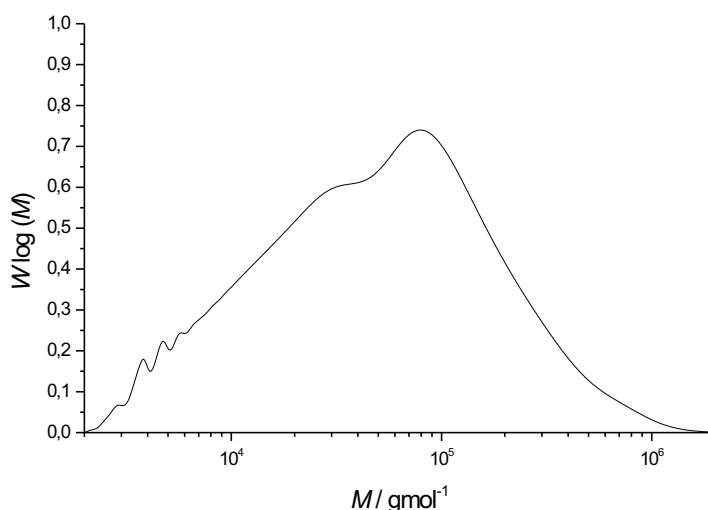


Abbildung 4.49: Molmassenverteilung des durch SUZUKI-Polykondensation synthetisierten Copolymers **177**.

Die NMR-Spektren stehen in grundsätzlicher Übereinstimmung mit dem strukturellen Modell eines Poly(*p*-phenylenvinylens) mit 1,1-Defekten (vgl. Kap. 4.1.2 u. Abb. 4.50 bzw. 4.51). Im Detail ergeben sich jedoch Unterschiede zu den HECK-Polykondensaten. Aus den gleichen Gründen wie bei Copolymer **176** ist im vorliegenden Polykondensat keine [1,1/1,1]-Sequenz möglich. Aufgrund dessen vereinfachen sich im  $^1\text{H}$ - u.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entsprechende Signalgruppen (Näheres s.

Kap. 4.3.2). Die Zuordnung der Aufspaltung zu den Seitenketten a und b kann mit Hilfe des HMBC-Spektrums von Monomer **173** erfolgen. Ein weiteres Merkmal des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ist der Peak der *E*-1,2-Alkenprotonen  $\text{H}^{4,5}$ . Im Gegensatz zu den Spektren des HECK-PPV **149** und des homologen Copolymers **176** ist hier eine symmetrische Multiplettstruktur zu erkennen. Darin kann ein Indiz für eine gestörte Konjugation und daher isolierte Konjugationseinheit gesehen werden.

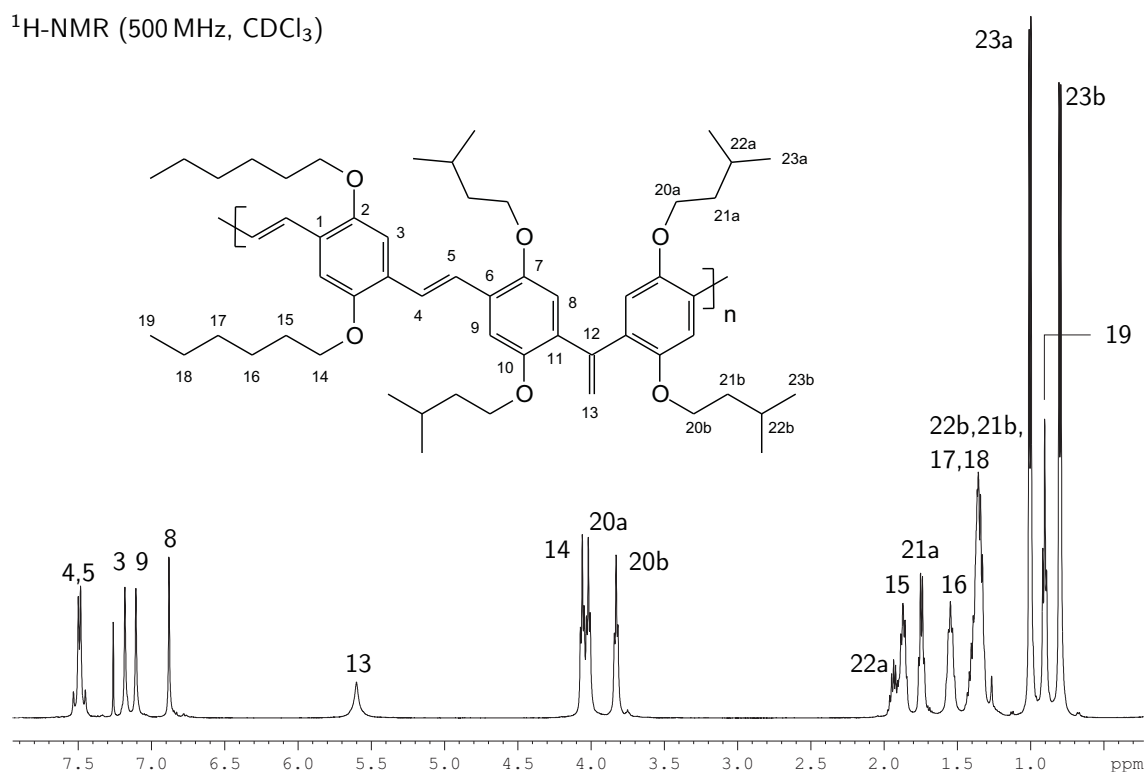


Abbildung 4.50:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Trimerchromophor-PPV **177**.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

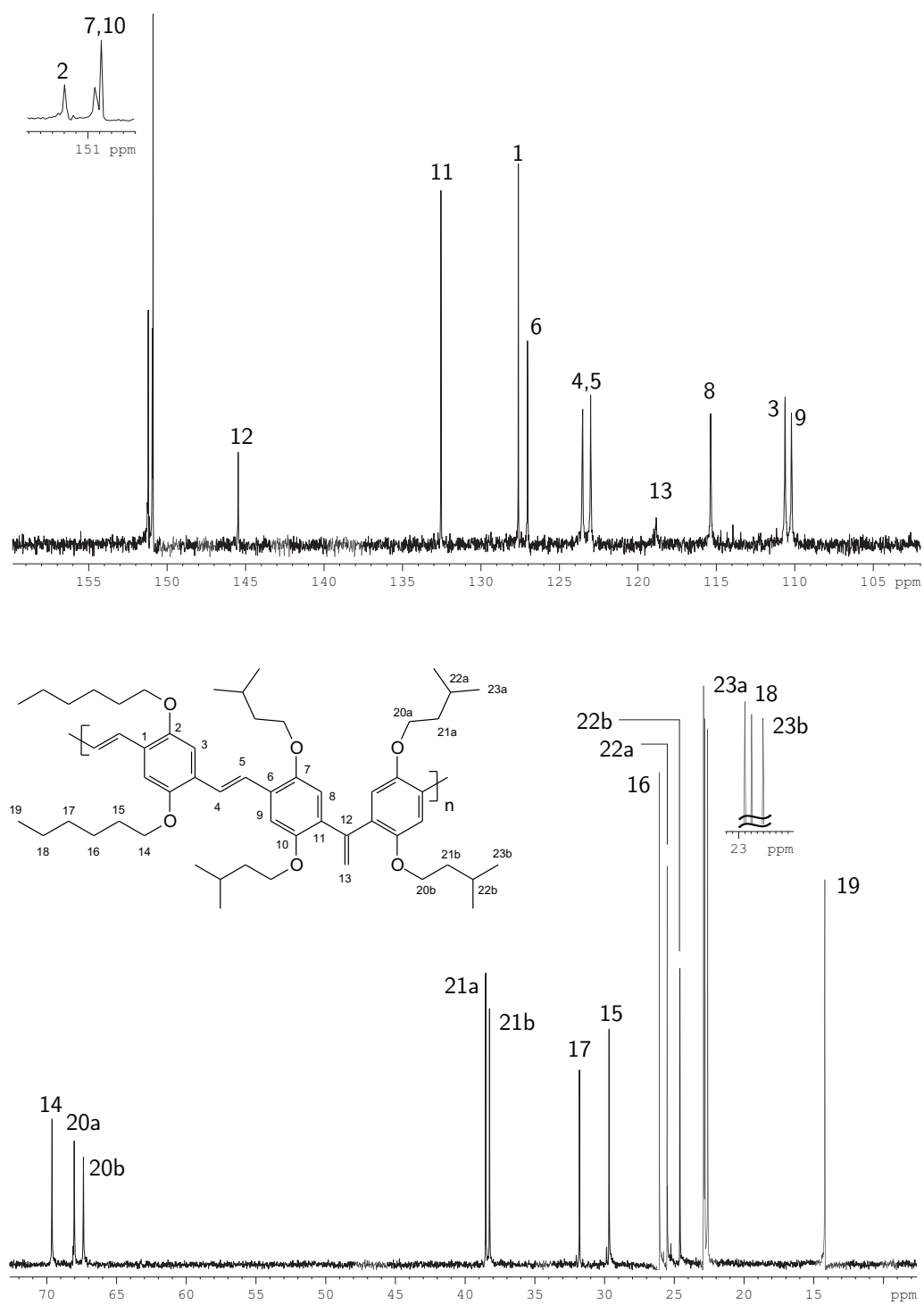


Abbildung 4.51: Aromatischer/alkenylischer und Seitenketten-Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von Trimerchromophor-PPV **177**.

## 4.4 Spektroskopische Charakterisierung

Die Charakterisierung der 1,1-Defekte und deren Auswirkungen auf die Materialien kann über die optischen Eigenschaften der Polymere erfolgen. Maßgeblich sind hierbei die Absorptions- und die Photolumineszenzspektren (PL- bzw. Emissionsspektren). Besonders aussagekräftig ist jedoch das Photolumineszenzspektrum, da die Photolumineszenz im Hinblick auf die elektronischen Prozesse der in der OLED genutzten Elektrolumineszenz gleicht. Der wesentliche Unterschied besteht in der Art der Anregung: Lichtabsorption oder elektrische Anregung. Aufgrund dieser Vergleichbarkeit ist eine Prognose der materialspezifischen Emissionswellenlänge im Bauteil möglich.

Bereits 1992 konnten BURN *et al.* zeigen, daß eine partielle Aufhebung der Delokalisation des  $\pi$ -Elektronensystems eine Verkürzung der effektiven Konjugationslänge zur Folge hat und somit zu einer Blauverschiebung der Emission führt.<sup>349,350</sup> Anwendung findet dieses Prinzip auch in sogenannten Segment-PPVs. Diese besitzen in der Hauptkette konjugierte Einheiten, welche durch nichtkonjugierte Spacergruppen miteinander verbunden sind (s. Abb. 4.52). Die Konjugationseinheiten können wie in **77**<sup>191</sup> einheitlich oder wie bei **178** einer Verteilung unterworfen sein. Spätere Untersuchungen belegen, daß auch konstitutionelle Veränderungen wie Defektstrukturen die Konjugation und damit die optischen Materialeigenschaften verändern. Auf diese Weise kann unterschiedliche Lumineszenz bei Poly(phenylenvinyl)-Derivaten durch verschiedene Substitutionspositionen der Phenyleneinheit erreicht werden.<sup>193–195</sup> So führen *meta*- und *ortho*-Substitution der Phenylengruppe zu einer Struktur der Makromoleküle, die nur eine geringe Überlappung des  $\pi$ -Orbitalsystems zuläßt, weshalb niedrigere Emissionswellenlängen diese Moleküle auszeichnen im Vergleich zu *para*-substituierten Homologen.<sup>42</sup>

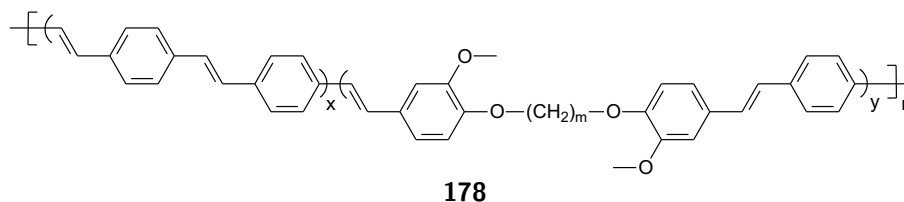


Abbildung 4.52: Segment-Poly(*p*-phenylenvinylene) wie **77** (KARASZ *et al.*) und **178** (KLAVETTER *et al.*) zeigen aufgrund der Konjugationsunterbrechung Eigenschaften isolierter Chromophore.

Im folgenden wurden daher die Absorptions- und PL-Spektren des HECK-PPV **149a** und der SUZUKI-Polykondensate **176** und **177** in Chloroform bei Raumtemperatur gemessen und miteinander verglichen.

Die Absorptionsspektren des Standard-PPV **149a**, welches durch HECK-Polykondensation dargestellt wurde, und des 1,1-defekthaltigen SUZUKI-Polymers **176** zeigen nahezu gleiche spektroskopische Eigenschaften (s. Abb. 4.53a). Neben den identischen Absorptionen bei  $\lambda = 243$  nm und 325 nm besteht lediglich eine Diffe-

renz von 10 nm zwischen den Absorptionsmaxima: Das HECK-Polykondensat absorbiert bei  $\lambda_{max} = 468$  nm und das SUZUKI-PPV bei  $\lambda_{max} = 458$  nm, wodurch die Orangefärbung der beiden Lösungen bedingt ist. Das Defekt-PPV **176** kann daher zu Recht als synthetisches HECK-Analogon bezeichnet werden.

Ebenso wie die Polymere **149a** und **176** zeigt das Trimerchromophor-PPV **177** typische Absorptionen bei  $\lambda = 244$  nm und 324 nm. Im Gegensatz zu den anderen PPVs kennzeichnet jedoch eine signifikante Blauverschiebung das UV/VIS-Spektrum. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda_{max} = 427$  nm, was sich visuell in der gelben Farbe des Materials äußert. Für die spektroskopischen Eigenschaften ist daher ein isoliertes Chromophor mit kurzer Konjugationslänge verantwortlich: das Trimer mit der Wiederholungseinheitensequenz  $[E-1,2/E-1,2/1,1]$  (s. Abb. 4.54 für  $m=1$ ). Ein Vergleich mit UV/VIS-Messungen an Oligo(2,5-dipropoxy-*p*-phenylenvinyl)en legt als chromophore Einheit ein Trimer ( $\lambda_{max} = 401$  nm) bzw. ein Tetramer ( $\lambda_{max} = 431$  nm) nahe.<sup>351</sup> Berücksichtigt man jedoch noch die 1,1-Vinylengruppe der Wiederholungseinheit, so ist das Trimerchromophor zu bevorzugen. So besitzen Tri(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenvinyl)en mit Vinylendgruppen ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{max} = 427$  nm.<sup>352,353</sup> Auf diese Weise kann durch die Wellenlängenverkürzung die effektive Konjugationsunterbrechung durch den 1,1-Defekt bewiesen werden. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Untersuchungen von HEITZ *et al.*, welche Blauverschiebungen bei spektroskopischen Messungen an Poly(*p*-phenylenvinyl)en mit Phenyl- bzw. Di(2-ethylhexoxy)substitution unterschiedlicher Defektkonzentrationen darlegen.<sup>156,197,198</sup>

Neben der Prognose der materialspezifischen Emissionswellenlänge im OLED-Bauteil ist die Photolumineszenz von weitreichender Bedeutung zur Beurteilung der Auswirkungen des 1,1-Defektes. Die PL-Spektren des HECK-Standard-PPV **149a** sowie der SUZUKI-Polykondensate **176** und **177** wurden aufgrund dessen in Chloroform bei Raumtemperatur unter Anregung bei  $\lambda = 475$  nm gemessen (s. Abb. 4.53b). Das Trimerchromophor-PPV **177** emittiert im blaugrünen Farbbereich, was auf eine gut aufgelöste Bandenstruktur bei  $\lambda_{max} = 488$  nm und  $\lambda = 513$  nm zurückgeht. Ebenfalls wie beim Absorptionsspektrum ist ein Vergleich mit den vinylendgruppenhaltigen Tri(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenvinyl)en ( $\lambda_{max} \approx 484$  nm) angebracht.<sup>352,353</sup> So kann auch an dieser Stelle die Unterbrechung des  $\pi$ -konjugierten Systems und die damit verbundene Ausbildung eines isolierten Chromophors nachgewiesen werden. Ebenso wie bei der Absorptionsspektroskopie zeigen das HECK-Polykondensat **149a** ( $\lambda_{max} = 557$  nm) und das SUZUKI-Defekt-PPV **176** ( $\lambda_{max} = 558$  nm) übereinstimmende PL-Spektren, jedoch nur mit leicht ausgebildeter, langwelliger Schulter. Aufgrund dessen wird die Photolumineszenz als grüner Farbeindruck wahrgenommen. Das Spektrum ist von besonderem Interesse, da sich das Defekt-PPV **176** aufgrund der Synthese aus unterschiedlichen, definierten Chromophoreinheiten zusammensetzt. Es handelt sich hierbei um Konjugationseinheiten mit einem ungeraden Vielfachen der Phenylenvinyl-Gruppe (s. Abb. 4.54). Das Minimum der Konjugationsreihe ist jedoch durch das Trimer ( $m=1$ ) gegeben. Das Spektrum des Polymers weist jedoch keine Bande bzw. Bandenanteile (Schulter) der Trimeremission auf. Stattdes-

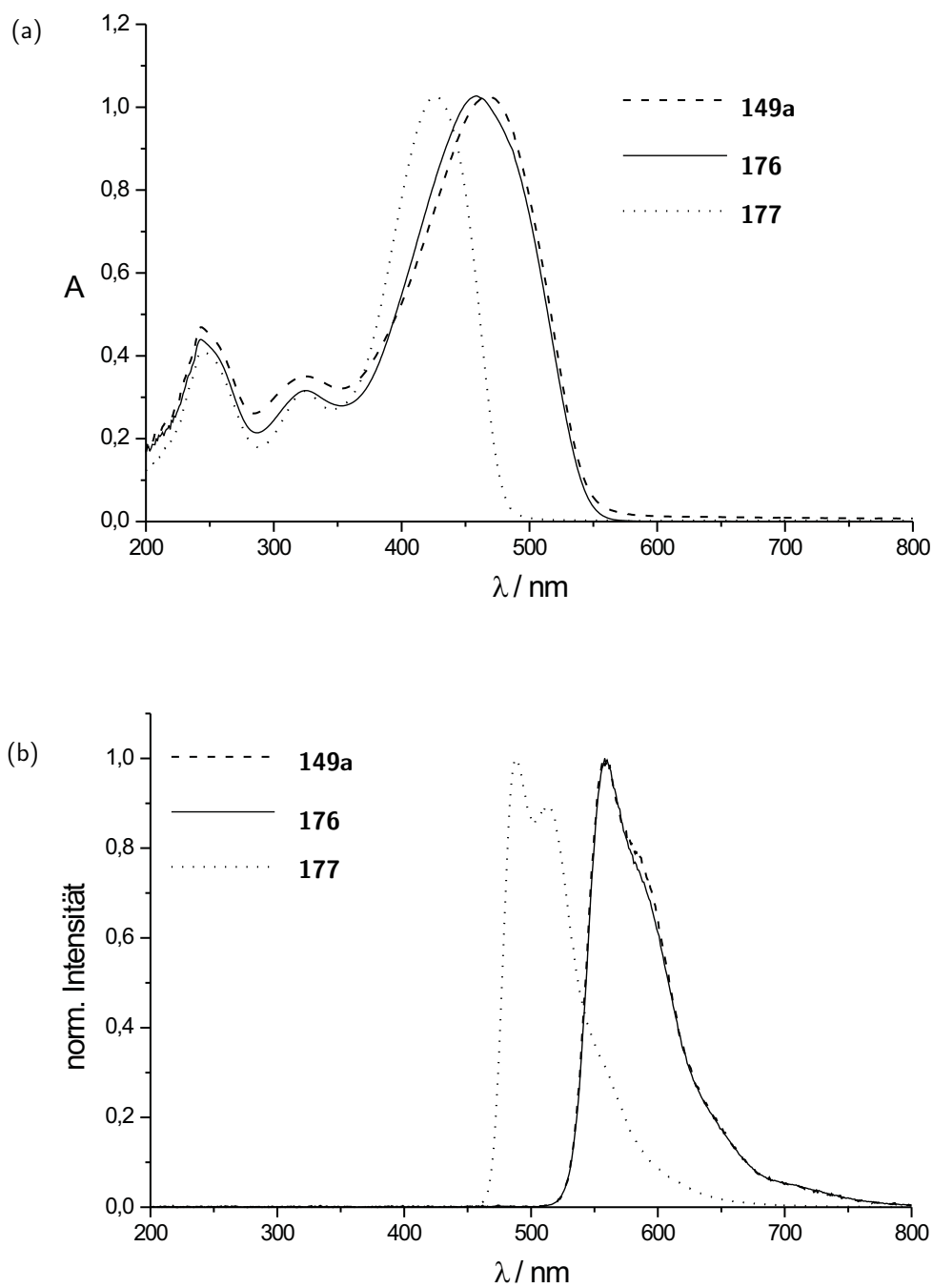


Abbildung 4.53: Vergleich der (a) Absorptionsspektren und (b) (PL-)Emissionsspektren für  $\lambda_{exc} = 475$  nm von HECK-PPV **149a**, (SUZUKI-)Defekt-PPV **176** und Trimerchromophor-PPV **177** in Chloroformlösung.



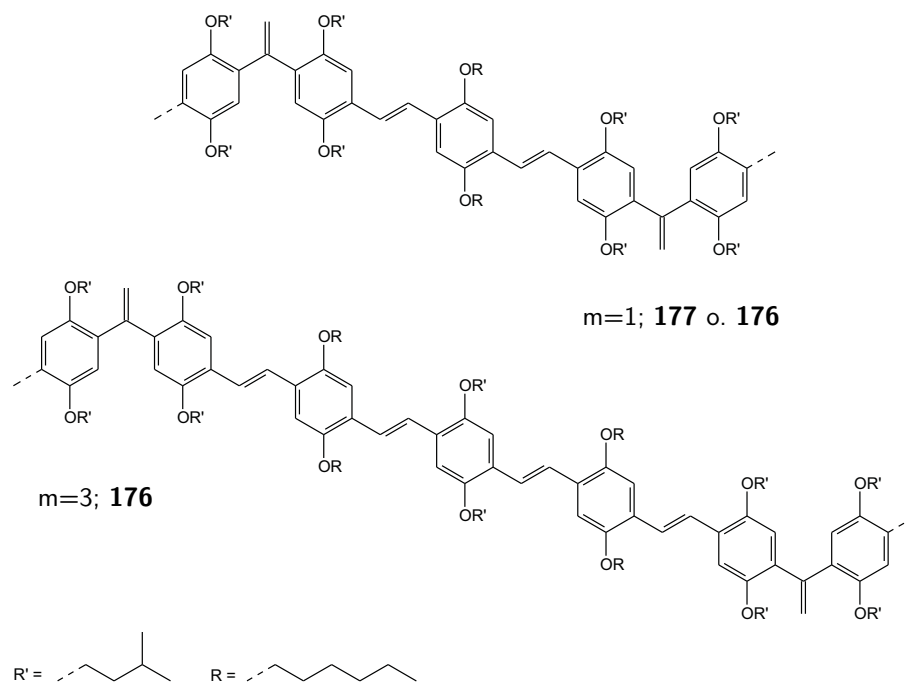


Abbildung 4.54: Die Konjugationsunterbrechung führt in Copolymer **176** zu einer Reihe chromophorer Einheiten (im Beispiel  $m = 1$ ; 3). Aufgrund der Funktionalisierung der Monomere besteht ein Chromophor aus  $m+2$  Phenylvinyl-Einheiten (für ungerade  $m$ ).

sen wird das längerwellige Absorptionsmaximum beobachtet, welches einem höheren Chromophor zugeordnet werden kann ( $m \geq 5$ ). Vergleichbare Eigenschaften weist das Poly(2,5-di(2'-ethylhexoxy)-*p*-phenylenvinyl) **149b** von HEITZ *et al.* auf.<sup>197,198</sup> Das durch HECK-Polykondensation synthetisierte PPV hat einen 1,1-Defektanteil von  $x(1,1) = 0,4$ . Statistisch wäre nahezu eine dimere Chromophoreinheit zu erwarten. Die Blauverschiebung wird im Absorptionsspektrum mit  $\lambda_{max} = 409$  nm auch bestätigt, jedoch zeigt das Polymer Photolumineszenz bei  $\lambda_{max} = 556$  nm. Die Emission wird durch ein höheres Chromophor (Einheiten größerer Konjugationslänge) hervorgerufen. Die Photolumineszenz der PPV **149a**, **176** und **149b** kann trotz drastischer Unterschiede an 1,1-Defektkonzentration auf die gleiche Konjugationslänge, das gleiche Chromophor, zurückgeführt werden. Dies kann als fehlende Beteiligung der kleineren Konjugationseinheiten an der PL-Emission und somit als Beweis für einen effektiven Energietransfer zwischen den unterschiedlichen Konjugationseinheiten in Lösung interpretiert werden. Ein derartiges Emissionsverhalten wird von KLAVETTER *et al.* für das Segment-Poly(*p*-phenylenvinyl) **178** beschrieben.<sup>354</sup> Bei Polymer **178** sind aufgrund des gewählten Syntheseweges nur konjugierte Segmente mit drei Phenyleneinheiten und zwei C-C-Doppelbindungen (3/2-Einheit) sowie 5/4-, 7/6-Einheiten usw. möglich. Diese Konjugationseinheiten sind einer statistischen Verteilung unterworfen. Es wurde jedoch kein Beitrag der 3/2-Einheit zur Photolumineszenz beobachtet. Dieses Phänomen wird erklärt durch gegenseitigen Elektronentransfer zwischen angeregten 3/2-Einheiten und Gruppen im Grundzustand mit größerer Konjugationslänge (bspw. 5/2-Einheit).

Unter diesem Blickwinkel können die 1,1-defekthaltigen Polymere als Segment-Poly(*p*-phenylenvinyl)e betrachtet werden: Das Trimerchromophor-PPV **177** mit definierten Chromophoren, die HECK-Polykondensate **149** und ebenso das PPV **176** mit chromophoren Einheiten unterschiedlicher Konjugationslänge.

## 4.5 Synthese des $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ -*g*-PS-Pfropfcopolymers

Während des Betriebs der organischen Leuchtdiode sind Poly(*p*-phenylenvinyl)en einer Erwärmung ausgesetzt, welche bei ungenügendem Polymerisationsgrad zu Fließvorgängen in der Funktionsschicht führt. Durch diesen Prozeß wird das Ermüdungsverhalten des elektrischen Bauteils nachhaltig beeinflusst. Da die PPV aus palladiumkatalysierten Polykondensationen im allgemeinen bei Vergleich mit solchen aus Polymerisationen (z.B. GILCH-Reaktion) viel geringere Polymerisationsgrade erreichen, müßte ein Konzept erarbeitet werden, um die Glasstemperatur  $T_g$  des PPV zu erhöhen und somit das Fließen zu verhindern. Die Glasstemperaturerhöhung durch Verwendung voluminöser Seitenketten erscheint ungeeignet, da entsprechend substituierte Monomere sterisch gehindert sind (s. Kap. 4.1.2): Die mittlere Molmasse wird weiter verringert und der Effekt der höheren Glasstemperatur hierdurch letztlich zunichte gemacht. Ein anderes vielversprechendes Konzept zur Stabilisierung ist die Verwendung einer Stützphase: Die Verbindung eines polymeren Segments mit dem PPV. Sind die beiden Polymere unverträglich, besteht im Film eine Phasenseparation. Auf diese Weise besteht in Abhängigkeit von Architektur und Volumenanteilen Zugang zu unterschiedlichen Morphologien. Weist das Polymersegment eine höhere Glasstemperatur als das PPV auf, so wirkt die separierte Phase als thermisch/mechanisch stabilisierendes Gerüst (*Stützphase*). Darüber hinaus besteht die Möglichkeit weiterer chemischer und struktureller Anpassung. So kann das Löslichkeitsverhalten, z.B. zwecks Verarbeitung, beeinflusst werden. Schließlich kann durch geeignete Funktionalisierung der Stützphase eine Vernetzung erreicht werden.

Neben der Blockarchitektur<sup>355</sup> eignet sich die Pfropfung, um entsprechende Stützphasen darzustellen. YAGCI *et al.* konnten das auf einem Poly(arylenvinyl)en basierende Pfropfcopolymer **181** über das Makromonomer **179** synthetisieren (s. Abb. 4.55).<sup>356</sup> Aufgrund der sterischen Hinderung durch den polymeren Substituenten, bildet sich jedoch ein beträchtlicher Anteil an *Z*-Wiederholungseinheiten ( $x(Z) = 0,5$ ). Im Rahmen dieser Arbeit erschien eine Übertragung dieses Makromonomerkonzeptes auf die HECK-Polykondensation zu einem PPV-Pfropfcopolymer mit strukturtreuen PPV-Hauptgerüsts als nicht aussichtsreich. Die Pfropfung sollte daher direkt an das konjugierte Polymer erfolgen. Eine *grafting from*-Pfropfung von Poly(phenyl-*p*-phenylenvinyl)en (PPPV) wurde bereits von OBERSKI versucht.<sup>357</sup> Zu diesem Zweck wird PPPV mit Kalium reduziert, um im Anschluß Styrol aufzupolymerisieren (s. Abb. 4.56). Ein Pfropfcopolymer PPPV-*g*-PS kann jedoch nicht nachgewiesen werden. In gleicher Weise ergeben Modellreaktionen mit Stilben-Derivaten lediglich Polystyrol als einziges Produkt. Aufgrund dieser Ergebnisse sollte ein weiterer Syntheseweg zum Pfropfcopolymer untersucht werden. Im niedermolekularen Bereich erfolgt die Anlagerungsreaktion von Butyllithium an Diphenylethen (DPE) quantitativ. Die Addition sollte daher als polymeranaloge Reaktion versucht werden (s. Abb. 4.57). Bei dieser *grafting onto*-Pfropfung wird zunächst ein Monomer anionisch polymerisiert und dann das so erhaltene Pfropfstanion an das PPV addiert.

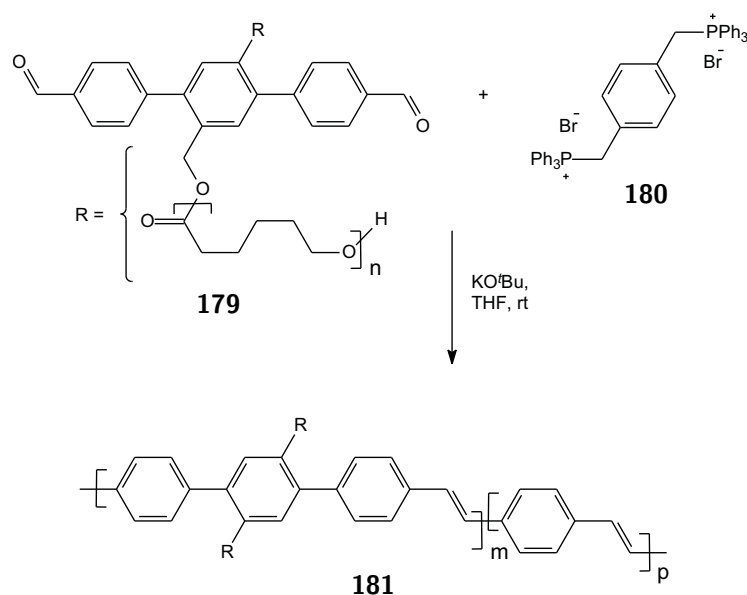


Abbildung 4.55: Synthese des Pfropfcopolymers **181** mittels WITTIG-Polykondensation des Makromonomers **179** und des Diphosphoniumbromids **180**.

Schließlich wird die Reaktion durch eine protische Verbindung abgebrochen. Neben dem Nachweis einer Pfropfung sollte auch ihre Selektivität bzgl. der Addition an den 1,1-Defekt oder *E*-1,2-Wiederholungseinheiten untersucht werden.

Beim polymeren Hauptgerüst fiel die Wahl auf  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH)<sub>2</sub> (**158b**). Es besitzt zwei Vorteile für die weitere Synthese: Zum einen zeichnet sich das Polymer aufgrund der verzweigten Seitenketten durch eine sehr gute Löslichkeit aus. Diese Eigenschaft erweist sich als günstig, wenn eine Temperaturabsenkung zur Selektivitätssteigerung notwendig ist. Zum anderen ist die  $^{13}\text{C}$ -Markierung für die Messung und Interpretation der NMR-Spektren vorteilhaft. Der Stoffmengenanteil der gebildeten Verknüpfungseinheit ist gering und zudem abhängig von der Pfropfeffizienz, so daß eine Steigerung der Signalintensität notwendig ist. Darüberhinaus werden durch die zusätzlichen Kopplungen weitere Strukturinformationen erhalten.

Als Pfropfast wurde Polystyrol verwendet. Seine Glas temperatur liegt oberhalb der Betriebstemperatur einer organischen Leuchtdiode ( $T_g(\text{PS}) \approx 100\text{ °C}$ ).<sup>113</sup> Überdies erfolgt die anionische Polymerisation von Styrol problemlos. Im Hinblick auf die Charakterisierung der Pfropfcopolymere kommt deren mittlerer Molmasse eine besondere Bedeutung zu. Um einen eindeutigen Nachweis der erfolgreichen Pfropfung mittels GPC zu ermöglichen, ist eine hinreichende Molmassendifferenz zwischen polymeren Edukten und Produkten zu berücksichtigen. Im Idealfall kann dann eine Basislinienseparation der Peaks im GPC-Elugramm erreicht werden. Infolgedessen muß die Molmasse und die Anzahl der PS-Pfropfarme der mittleren Molmasse des PPV-Hauptgerüsts angepaßt werden.

Die Pfropfung stellt als Syntheseschritt einer anionischen Polymerisation höch-

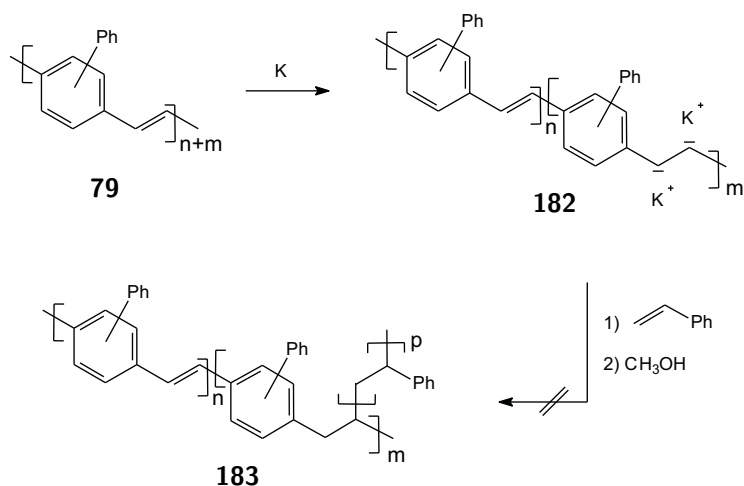


Abbildung 4.56: Syntheseversuch des Copolymers PPPV-*g*-PS (**183**) mittels *grafting from*-Pfropfung nach OBERSKI.

ste Anforderungen an die Reaktionsbedingungen. Insbesondere gilt es jede protische Verunreinigung zu vermeiden, da sie zum Abbruch des lebenden Kettenendes (Polystyrylanion) führen. Aufgrund dessen muß das verwendete PPV vorgereinigt werden. Dies geschah durch Titration mit 1,1-Diphenylhexyllithium (**DPHLi**), welches bevorzugt mit protischen Verunreinigungen wie Wasser oder Methanol (Fällungsmittel) reagiert, da die Reaktion mit dem PPV sterisch gehindert ist. Hierzu wurde zunächst DPHLi durch Addition von Butyllithium an 1,1-Diphenylethylen dargestellt. Im Anschluß wurde die Lösung des Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-(2- $^{13}\text{C}$ )-vinylen] (**158b**,  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ ) mit DPHLi titriert. Das Ende der Titration war erreicht, als die Rotfärbung der PPV-Lösung etwas dunkler wurde, was Indikator für die einsetzende Reaktion zwischen Butyllithium und dem PPV ist.

Anschließend wurde der Graftarm **184** durch anionische Polymerisation synthetisiert. Hierzu wurde die Polymerisation von Styrol in Cyclohexan mit  $1,49 \cdot 10^{-2}$  Äquivalenten *sec.*-Butyllithium initiiert. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur konnte die Polystyrylanion-Lösung zur Pfropfung verwendet werden. Zwecks GPC- u. NMR-Charakterisierung des Polystyrols wurde eine Teilmenge mit Methanol protoniert. So kann für den Pfropfast eine mittlere Molmasse  $\overline{M}_n = 7,2 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $D = 1,0$ ) gemessen werden.

Als nächster Schritt erfolgte die Pfropfungsreaktion. Hier wurden 0,19 Äquivalente Polystyrylanionen in Cyclohexan zur THF-Lösung des PPV **158b** gegeben. Unter der Voraussetzung einer quantitativen Ausbeute der Pfropfungsreaktion bei 1,1-Selektivität, entspricht diese Stöchiometrie näherungsweise einer Pfropfung an jeden zweiten 1,1-Defekt ( $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ :  $\overline{M}_n = 11,7 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $x(1,1) = 0,42$ ). Nach 19 Stunden Rühren bei  $-50^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion durch einen geringen Überschuß Methanol abgebrochen.

Anschließend erfolgte die Fällung der polymeren Verbindungen (GPC-Elugramme s. Abb. 4.58). Hierzu wurde die Polymermischung in THF gelöst und durch suk-

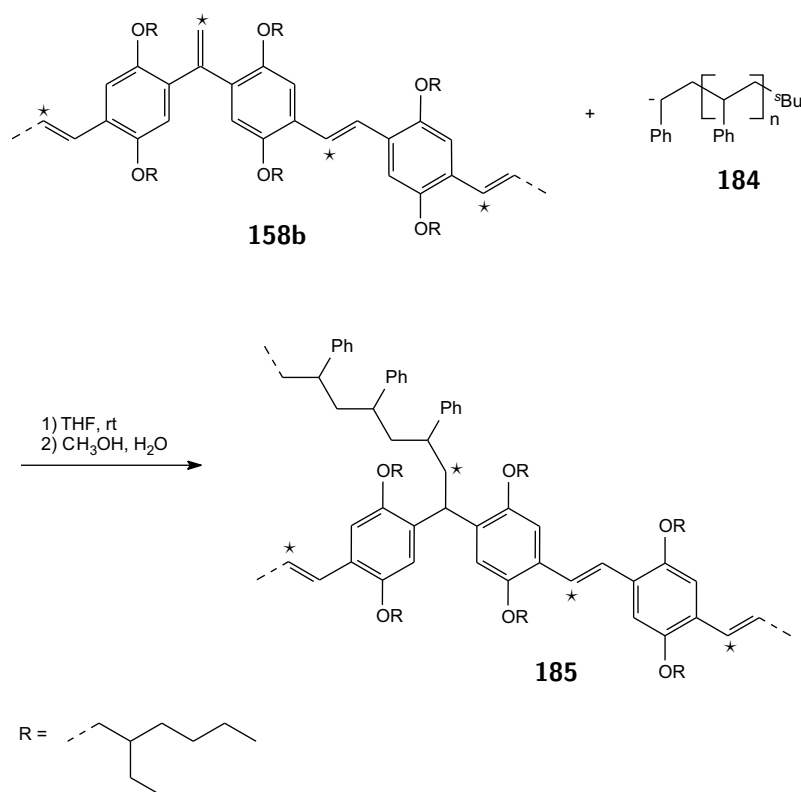


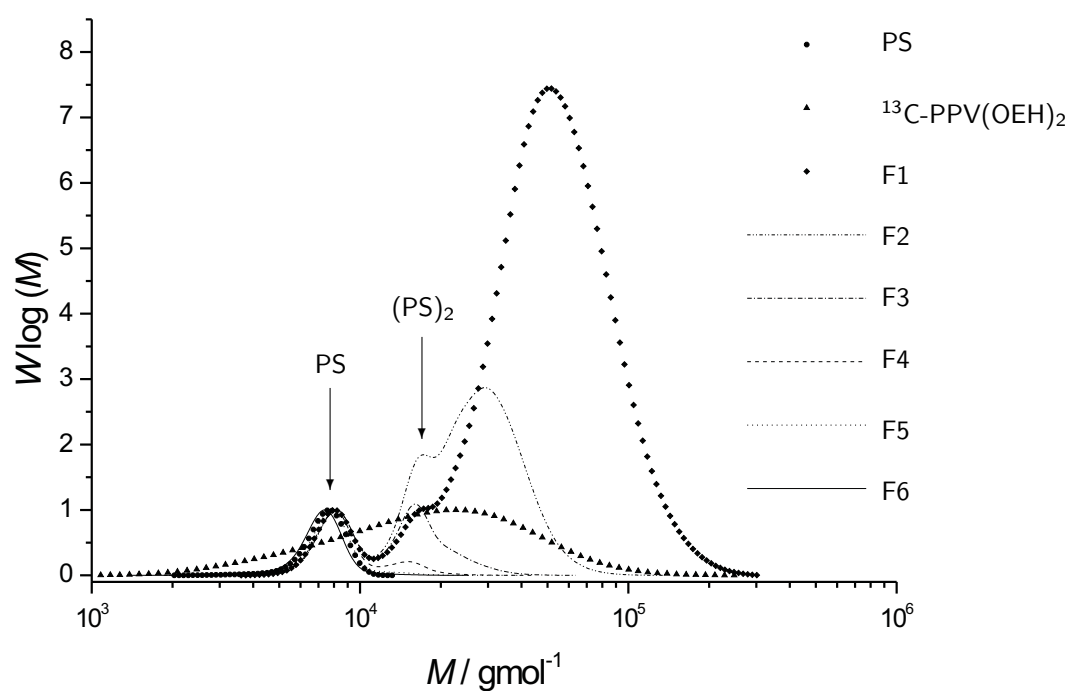
Abbildung 4.57: Synthese des  $^{13}\text{C}$ -markierten PPV(OEH)<sub>2</sub>-g-PS (**185**) durch *grafting onto*-Pfropfung von Polystyrylanionen (**184**) auf das PPV **158b**.

zessive Zugabe von Methanol fraktioniert gefällt, wobei sechs Fraktionen (F1 bis F6) erhalten wurden. Bei den Fraktionen F5 u. F6 handelte es sich um Polystyrol, wohingegen die Fraktionen F4 u. F3 neben dem PS-Homopolymer einen weiteren Anteil an PS-Dimer aufwiesen. Darüber hinaus wies Fraktion F3 bereits geringe Anteile an PPV-haltigem Polymer auf. In Fraktion F2 überwog bereits der Anteil an PPV-haltigem Material, so daß in Fraktion F1 Polystyrol und PS-Dimer nur noch als geringe Komponente gemessen wurde. Für die strukturelle Untersuchung der Pfropfcopolymere sollte jedoch eine noch höhere Reinheit angestrebt werden. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde daher die erste Fraktion (F1), welche die hochmolekularen Anteile enthielt, erneut fraktioniert gefällt. Auf diese Weise wurden fünf Fraktionen (F1.1 bis F1.5) erhalten, wobei die niedermolekulare Fraktion F1.5 als einzige noch PS-Dimerverunreinigungen zeigte. Weiterhin konnten bei den Fraktionen F1.4 bis F1.1 nur noch sehr geringe Verunreinigungen mit Polystyrol festgestellt werden. Besonders gut zu sehen ist dies in der linearen Darstellung des Elugramms von Fraktion F1.1 (s. Verkleinerung in Abb. 4.58). Als höchstmolekulares Material wurde Fraktion F1.1 im folgenden zur strukturellen Charakterisierung der Pfropfung verwendet. Die Messung des GPC-Elugramms (UV-Detektion) ergibt eine mittlere Molmasse  $\overline{M}_n = 61,2 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $D = 1,3$ ). Um auszuschließen, daß es sich um eine

fraktionierte Fällung von ungepfropften  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$  handelt, wurden NMR-Messungen durchgeführt. Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weisen Polystyrolpeaks auf (s. Abb. 4.59 u. 4.60). Insbesondere das Protonenspektrum ist ein deutlicher Beweis für PS als Hauptkomponente, wie dies im aromatischen Bereich anhand der Phenylprotonen festgestellt werden kann. Da im GPC-Elugramm nur ein sehr geringer Anteil PS-Homopolymer zu sehen ist, müssen die Signale aufgrund des Integralverhältnisses zu den PPV-Peaks auf Pfropfäste zurückgeführt werden: Hiermit ist ein Beleg für die Synthese von  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ -*g*-PS (**185**) gegeben.

Um nähere Informationen über die Verknüpfung der Polymerbestandteile zu erhalten, wurde wie folgend verfahren: Werden von den NMR-Spektren des Pfropfcopolymers **185** die Spektren der polymeren Ausgangsverbindungen subtrahiert, so können zusätzliche Signale identifiziert werden. Darunter verbleiben im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die signifikanten Peaks G-H1 bis G-H3 sowie mehrere Signale bei  $\delta_H \approx 4$  (Gruppe G-H4). Entsprechend sind im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale G-C1, G-C2 und die G-C4abc-Gruppe zu verzeichnen. Durch das HSQC-Kopplungsspektrum können den Kohlenstoffsignalen gemäß der Numerierung die entsprechenden Wasserstoffe zugeordnet werden. Weiterhin können die Peaks G-C1 und G-C2 durch eine Signalintensität vergleichbar mit den PS- oder den  $^{13}\text{C}$ -markierten PPV-Signalen charakterisiert werden. Es ist daher davon auszugehen, daß es sich ebenfalls um isopenangereicherte Kohlenstoffstrukturen, d.h. PPV-Strukturelemente, handelt. Ein weiterer Hinweis auf die Bildung neuer Wiederholungseinheiten ist durch die Signalgruppe G-H4/G-C4abc gegeben. Analog dem 1,1-Defekt werden durch die unterschiedliche strukturelle Anordnung für die Oxymethylengruppe neue Signalsätze erhalten (s. Kap. 4.1.2 u. 4.3.2). Eine exakte Strukturauflösung der Pfropfwiederholungseinheit ist jedoch nicht möglich. Weitere notwendige strukturelle Informationen könnten durch Abbruch der Pfropfungsreaktion mit deuteriertem Methanol erhalten werden.

# Erste fraktionierte Fällung



# Zweite fraktionierte Fällung

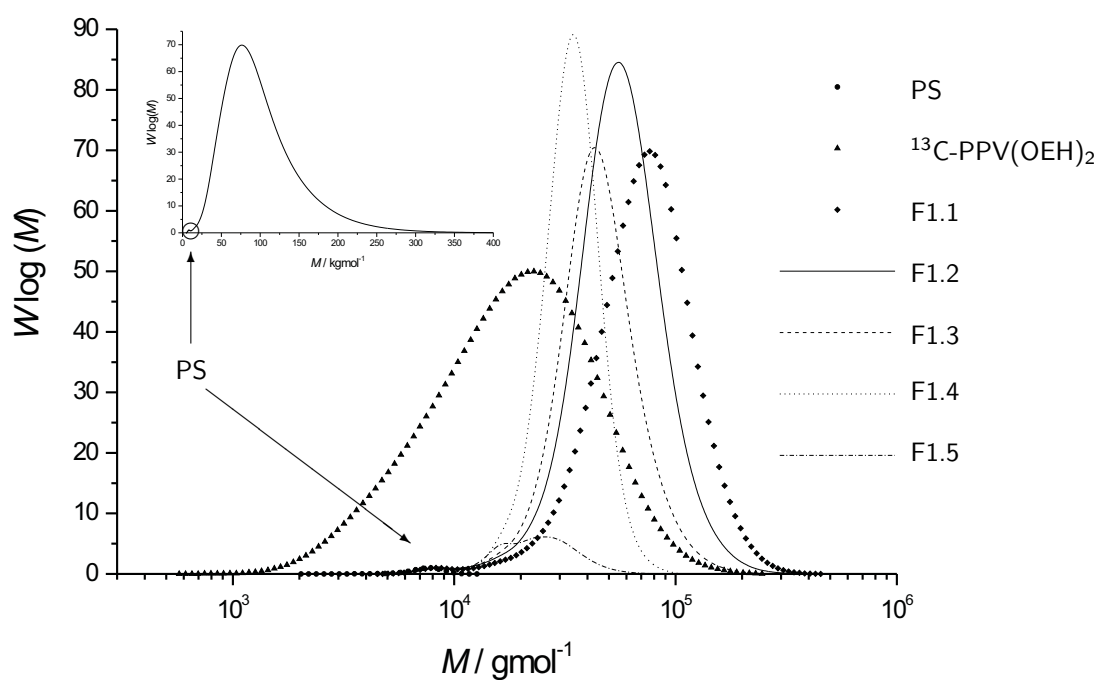


Abbildung 4.58: GPC-Elugramme der ersten und zweiten fraktionierten Fällung von  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ -*g*-PS (**185**). Das verkleinerte Bild zeigt die lineare Darstellung des Elugramms von Fraktion F1.1 mit darin enthaltenem Polystyrol. (Die Messungen der Polymerfraktionen wurden auf PS normiert; RI-Detektion).



$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

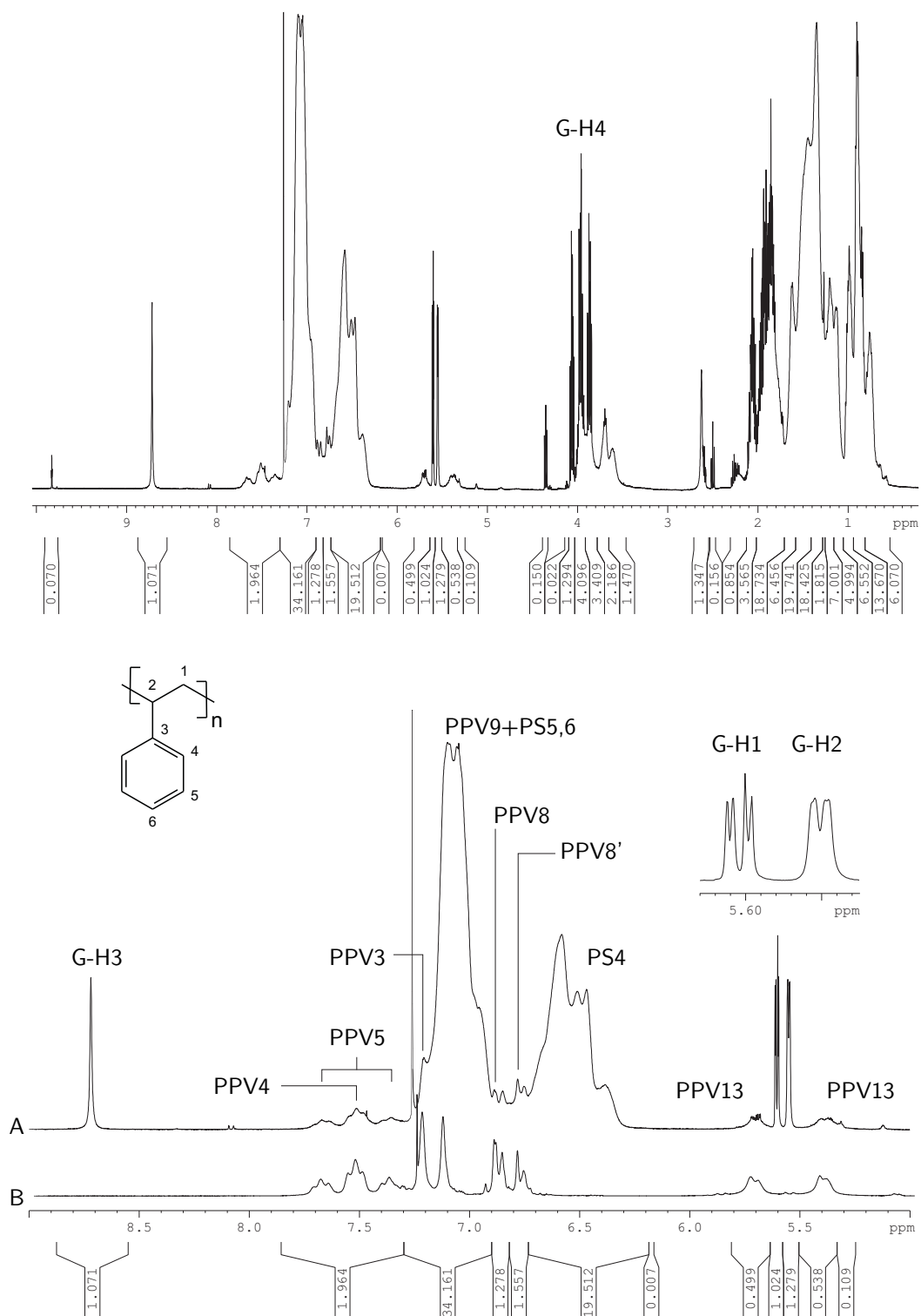


Abbildung 4.59: Gesamtansicht bzw. aromatischer/alkenylischer Bereich (Spektrum A) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ -g-PS (**185**, Fraktion F1.1). In der Vergrößerung ist das Spektrum des PPV-Edukts **158b** (Spektrum B) zum Vergleich überlagert. (PPV-Signalzuordnung analog Abb. 4.13).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

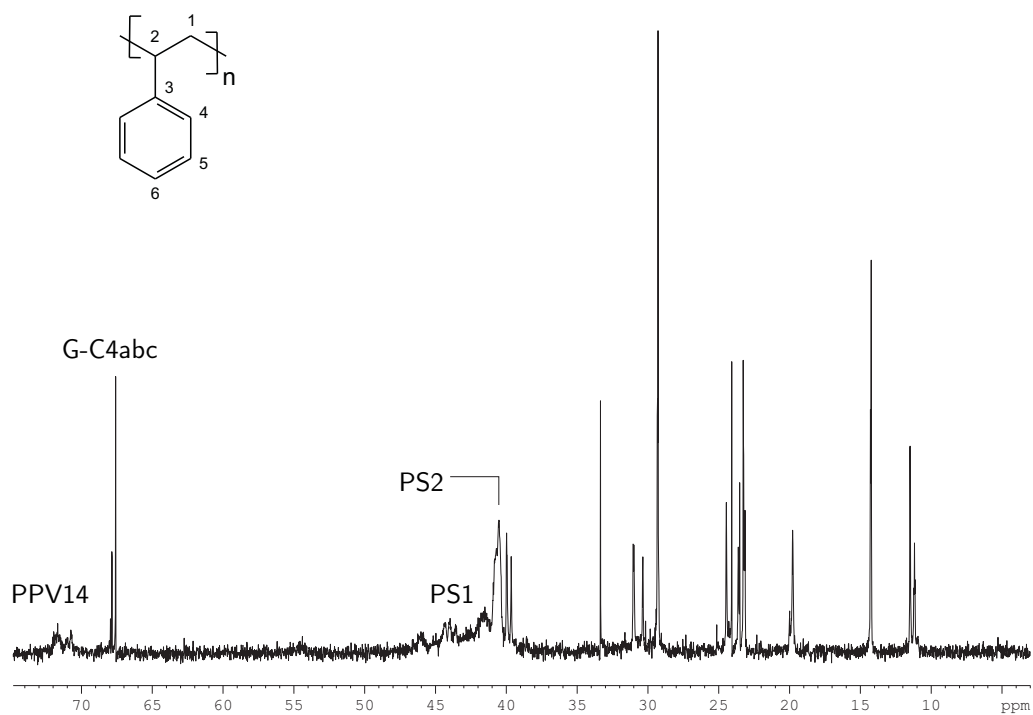
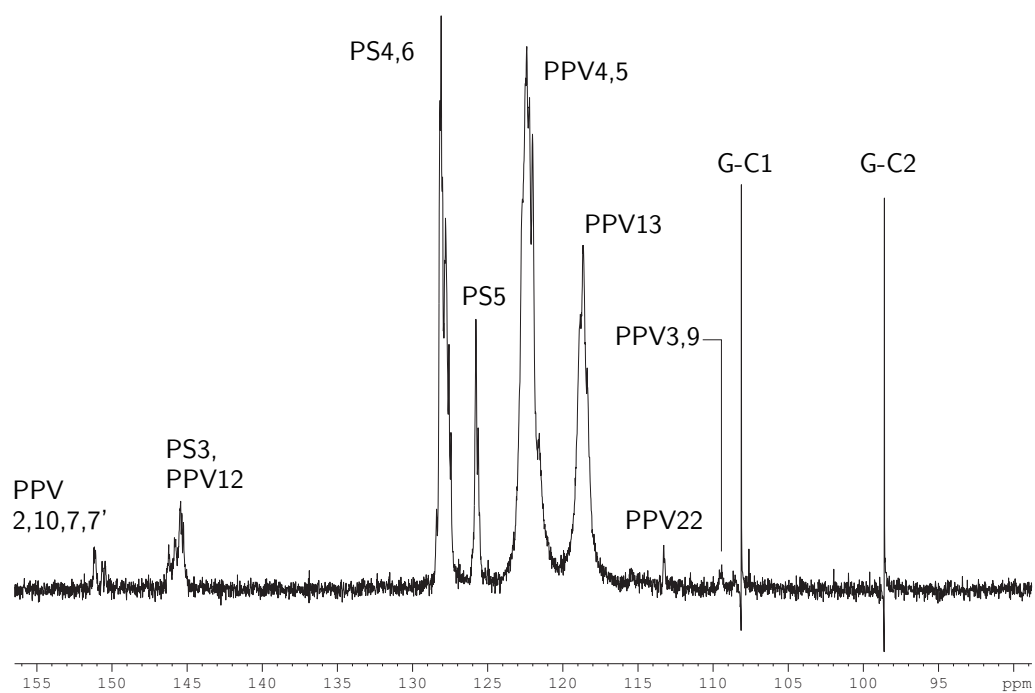


Abbildung 4.60: Aromatischer/alkenylischer Bereich und PPV-Seitenketten/PS-Hauptkette im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH) $_2$ -g-PS (**185**, Fraktion F1.1). (PPV-Signalzuordnung analog Abb. 4.13).

## 5 Zusammenfassung

Organische Leuchtdioden sind ein bedeutendes Forschungs- und Entwicklungsgebiet der organischen Elektronik. Diese neue Bildschirm- und Beleuchtungstechnik hebt sich durch vorteilhafte Charakteristika von Konkurrenztechnologien ab. Darunter können beim Einsatz von polymeren Verbindungen als emittierende Funktionsschicht kostengünstige Druck- und Beschichtungstechniken angewendet werden. Die Vorteile der Polymer-OLED können momentan jedoch noch nicht voll ausgeschöpft werden, da beispielsweise noch Forschungsbedarf beim Ermüdungsverhalten besteht: Chemische und physikalische Prozesse führen mit der Zeit zu einer Verschlechterung der Bauteileigenschaften. Eine wichtige Ursache sind Abweichungen von der idealen Polymerstruktur, sogenannte Defekte. Zur Erforschung dieses Ermüdungsverhaltens ist es daher von grundlegender Bedeutung die molekulare Struktur der Funktionspolymere detailliert zu kennen.

Eine mit am häufigsten verwendete Gruppe, lumineszierender Polymere ist die der Poly(*p*-phenylenvinylene) (PPV). Eine wichtige Reaktionsklasse zu ihrer Synthese sind die palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen, insbesondere die HECK-Polykondensation. Zentrale Aufgabe dieser Arbeit war die detaillierte Untersuchung des strukturellen Aufbaus von HECK-Polykondensaten. Als Referenzpolymer wurde das Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinylene) (**149**, PPV(OHex)<sub>2</sub>) bzw. dessen <sup>13</sup>C-markiertes Homolog **158** (<sup>13</sup>C-PPV(OHex)<sub>2</sub>) gewählt (s. Abb. 5.1).

Zunächst wurde daher eine Syntheseroute zu den Monomeren, den 4-Halogen-2,5-dialkoxystyrolen wie **134** und **135**, entwickelt. Die Darstellung ließ sich vorteilhaft in vier Stufen als Reaktionsabfolge von Veretherung, Dihalogenierung, BOUVEAULT-Formylierung und WITTIG-Alkenylierung ausgehend von Hydrochinon (**127**) realisieren. Es wurden durchweg gute Ausbeuten erhalten.

Im Hinblick auf die Materialeigenschaften kommt der anschließenden Polymerisation eine Schlüsselfunktion zu. Durch die Reaktionsbedingungen kann die Molmassenverteilung und die Polymerstruktur, d.h. die Defektart, -konzentration oder -verteilung, in gewissen Grenzen beeinflusst werden. Im nächsten Schritt wurde die Polykondensation mit unterschiedlichen Reaktionsparametern durchgeführt, um Verbesserungen bzgl. Polymerisationsgrad und Strukturperfektion zu erreichen. Neben den literaturbekannten, klassischen Systemen wurden auch moderne Katalysatoren basierend auf den Liganden Tris(*tert*.-butyl)phosphan (**147**, P<sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>) oder Di(1-adamantyl)-benzylphosphan (**148**) sowie 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (N-heterocyclisches Carben) untersucht. Es zeigte sich, daß die klass. Systeme keine ausreichende Reaktivität besitzen, da nur Oligomerspuren gebildet wurden. Die Verwendung des NHC-Katalysators führte zu einem moderaten Polymerisationsgrad,

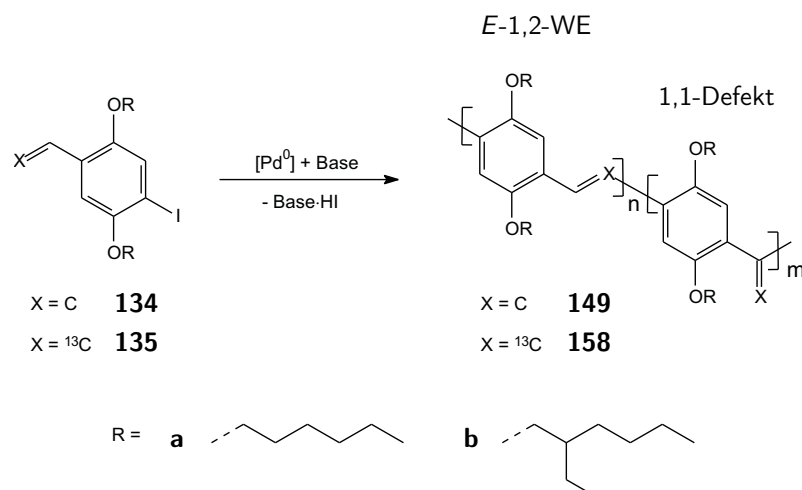


Abbildung 5.1: HECK-Polykondensation von Iodstyrolen **134** oder **135** zu Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylvinylene)n **149** und **158** mit *E*-1,2-Wiederholungseinheit und 1,1-Defekt.

der jedoch mit einem hohen 1,1-Defektanteil verbunden ist. Das auf dem Ligan- den  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  basierende System hat sich hier als das aktivste hervorgetan. Schließlich sind aus der Untersuchung weiterer Parameter wie Lösungsmittel, Base und Additi- ven ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NBu}_4\text{Br}$ ) die folgenden Standardreaktionsbedingungen hervorgegangen:  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ,  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ ,  $\text{NH}^i\text{Pr}_2$ , THF,  $\text{rflx}$ ]. Mit diesem Reaktionssystem ließen sich in Abhängigkeit von den Seitenketten hohe mittlere Molmassen erreichen. So konnte für  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**) ein Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n = 78$  ( $x(1,1) = 0,19$ ) erreicht werden. Dagegen führte die 2-Ethylhexoxy-Substitution bei  $\text{PPV}(\text{OEH})_2$  (**149b**) durch den höheren sterischen Anspruch zu einer Abnahme mit  $\overline{P}_n = 42$ , welche zudem mit einem großen 1,1-Defektanteil ( $x(1,1) = 0,34$ ) verbunden ist.

Neben der Beeinflussung des 1,1-Defektes durch die Reaktionsbedingungen soll- te auch untersucht werden, ob die Synthese von defektfreiem PPV durch geziel- tes Monomerdesign möglich ist. Hierzu mußte die  $\alpha$ -Vinylposition des Monomers mit einem unreaktiven, sterisch-anspruchslosen Rest blockiert werden. Als Substi- tuent wurde hierfür die Methylgruppe gewählt, infolgedessen ein Syntheseweg zum 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) entwickelt werden mußte. Die Dar- stellung gelang ausgehend vom seitenkettensubstituierten Diiodid direkt zum Diiso- propenylbenzol in hoher Ausbeute mittels SUZUKI-Reaktion. In der nachfolgenden Polykondensationsreaktion konnten jedoch nur Spuren oligomerer Produkte mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Mit den synthetisierten Polykondensaten wurde eine Basis gelegt für die nach- folgende Strukturaufklärung. Der aktuelle Kenntnisstand zur Defektkonstitution in HECK-Polykondensaten basiert auf Untersuchungen von niedermolekularen Modell- reaktionen oder durch Vergleich von Spektren der Polymere mit niedermolekula-

ren Modellverbindungen. Wie sich im folgenden gezeigt hat, stoßen diese Methoden an Grenzen. Darüber hinaus wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Strukturuntersuchungen aufgrund der erschwerten Meßbedingungen stets vernachlässigt. In dieser Arbeit wurde eine umfassende Strukturaufklärung basierend auf  $^1\text{H}$ - u.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen durchgeführt. Aufgrund der geringen Defektkonzentrationen wurden zur Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts sowohl Langzeitmessungen als auch Messungen an isotonen-substituiertem  $^{13}\text{C}$ -PPV(OHex) $_2$  vorgenommen. So können in PPV(OHex) $_2$  drei unterschiedliche C-C-Doppelbindungen unterschieden werden: *E*-1,2-, 1,1-Bindungen und Vinylendgruppen. Eine 1,1,2-Trisubstitution kann nicht nachgewiesen werden. Hingegen weisen Spektren des markierten Polymers auf die Existenz von *Z*-1,2-Bindungen hin. Auf der Grundlage der ein- und zweidimensionalen Spektren konnte eine neue Interpretation der Aromaten- u. Oxymethylensignale vorgenommen werden: Bisher wurden die *E*-1,2- und 1,1-WE lediglich in zwei Signalgruppen unterteilt. Korrekterweise muß jedoch zwischen drei Sequenzpaaren, [*E*-1,2/*E*-1,2], [*E*-1,2/1,1] und [1,1/1,1], unterschieden werden. Mittels dieses Strukturmodells konnte erstmals der 1,1-Doppeldefekt, eine [1,1/1,1]-Sequenz, nachgewiesen werden. Unter Vorwegnahme der optischen Charakterisierung, kann im Ergebnis der Anteil der wirksamen Konjugationsunterbrechungen ( $x_{\text{kor}}r$ ) ermittelt werden, da die Doppeldefekte eine redundante Konjugationsunterbrechung sind.

Im Zuge der Strukturaufklärung wurden HECK-analoge Modellpolymere mittels SUZUKI-Polykondensation dargestellt. Um entsprechende Homopolymere wie PPV(OHex) $_2$  oder 1,1-defekthaltige Polymere zu synthetisieren, mußten zunächst die Monomere, der Diboronsäureester **170a** und das 1,1-Defekt-Makromonomer **173**, dargestellt werden. Die Synthesewege konnten ausgehend von den Diiodiden **130** erfolgen. So konnten die Diboronsäurepinakolester durch eine dreistufige Reaktionssequenz (SONOGASHIRA-Reaktion, Entschützen, Hydroborierung) synthetisiert werden. Wohingegen das 1,1-Defekt-Makromonomer über einen zweistufigen Syntheseweg (Lithiierung/Esterreduktion, Eliminierung) zugänglich war. Daraufhin wurden mit dem neuen, modernen Katalysatorsystem basierend auf  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  zuerst die (fast) intrinsisch-defektfreien Homopolymere PPV(OHex) $_2$  und PPV(OEH) $_2$  dargestellt. Im Anschluß wurden die 1,1-defekthaltigen Copolymere **176** ( $x(1,1) = 1/5$ ) und **177** ( $x(1,1) = 1/3$ ) synthetisiert (s. Abb. 5.2). Hierbei wurden sehr hohe, in der SUZUKI-Polykondensation bisher unerreichte Polymerisationsgrade erzielt. Beide Polymere waren zur Strukturaufklärung von besonderem Interesse. Aufgrund der Monomerstrukturen ist in beiden Fällen ein Auftreten von 1,1-Doppeldefekten ausgeschlossen. In der Folge entfallen die Signale der zuvor genannten [1,1/1,1]-Sequenz in den NMR-Spektren. Diese Information war ein wichtiger Beitrag zum strukturellen Verständnis der HECK-Polykondensate. Außerdem konnte durch die weitergehende, spektroskopische Charakterisierung die Auswirkung der 1,1-Defekte auf die optischen Eigenschaften genauer untersucht werden. Haben beide Copolymere zuvor strukturelle Parallelen gezeigt, kommen hier ihre unterschiedlichen Defektsequenzen zum Tragen. So weist Copolymer **176** eine näherungsweise statistische Defektverteilung auf, die dem entsprechenden HECK-PPV ähnlich ist. Diese Übereinstimmung äußert sich auch in den UV/VIS- bzw. PL-Spektren. Im Gegensatz

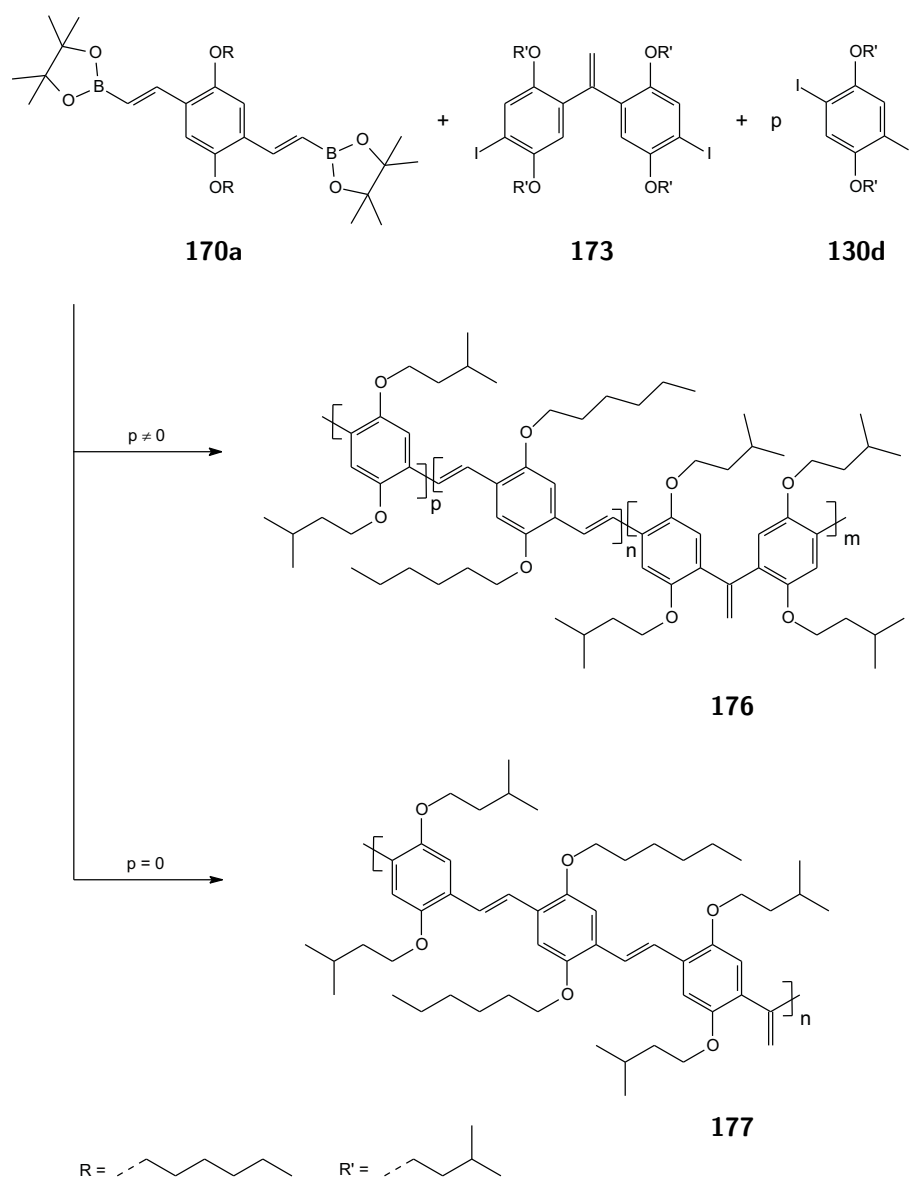


Abbildung 5.2: SUZUKI-Polykondensation zu 1,1-defekthaltigen Modellpolymeren: 1,1-Defekt-Copolymer **176** u. Trimerchromophor-Copolymer **177**.

hierzu liegt dem Copolymer **177** eine strenge [*E*-1,2/*E*-1,2/1,1]-Sequenz zugrunde. Im Vergleich zu HECK-PPV(OHex)<sub>2</sub> wird in den Spektren eine Blauverschiebung (UV/VIS:  $\Delta\lambda_{max} = 41$  nm; PL:  $\Delta\lambda_{max} = 69$  nm) beobachtet. Die Messungen zeigen daher größere Übereinstimmung mit entsprechenden Trimeren. Dies ist ein Beweis für die effektive Konjugationsunterbrechung durch die molekulare Konformation aufgrund des 1,1-Defektes!

Basierend auf dem vorgestellten, modularen Synthesekonzept der SUZUKI-Polykondensation können die Untersuchungen zum Einfluß von strukturellen Defekten durch maßgeschneiderte Modellpolymere fortgeführt werden. Ein naheliegender nächster Schritt wäre beispielsweise die Synthese *Z*-1,2-defekthaltiger Polykondensate.

Begleitend wurden Untersuchungen zur Synthese von PPV-Pfropfcopolymeren **185** durchgeführt. Die Motivation lag, ebenfalls wie bei der Erhöhung des Polymerisationsgrades, in einer Steigerung der thermischen Stabilität der Funktionsschicht begründet. Bisher wurde nur ein *grafting from*-Syntheseversuch beschrieben. In dieser Arbeit wurde hingegen die anionische Pfropfung der 1,1-Defekte von <sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub> mit Polystyrol durchgeführt. Nach fraktionierter Fällung der polymeren Produkte konnte mittels GPC- und NMR-Charakterisierung die erfolgreiche Anbindung des Polystyrols festgestellt werden. Auf dieser Grundlage könnte in weiteren Experimenten die Ausbildung unterschiedlicher Morphologien durch die Mikrophasenseparation untersucht werden.

# 6 Experimenteller Teil

## 6.1 Allgemeiner Teil

Alle verwendeten Reagenzien werden von den Firmen Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, Alfa-Aesar und ABCR bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt, soweit nichts anderes beschrieben wird. Folgende Verbindungen werden nach Literaturvorschrift synthetisiert: 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol (**136**),<sup>358</sup> Di(1-adamantyl)benzylphosphoniumbromid (**148**),<sup>359</sup> Tris(*tert.*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat (**147**)<sup>360</sup> und Diiodo-bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II) (**152**).<sup>361–363</sup>

Besteht zur Durchführung der Reaktion die Notwendigkeit einer *Schutzgasatmosphäre*, so wird Argon 4.8 (Air Liquide) unter Anwendung der Standard-Schlenktechnik ( $p = 10^{-2}$  mbar) eingesetzt, alternativ wird in einer Glovebox (MBraun Unilab-System) mit Stickstoff 5.0 (Air Liquide) gearbeitet. Anionische Polymerisationen und Pfropfungsreaktionen werden in einer Vollglas-Anionikapparatur ( $p = 10^{-3}$  mbar; Schutzgasreinigung: Sauerstoff-Absorptionskartusche, DPHLi-Waschflasche) durchgeführt.

Die Lösungsmittel THF, Diethylether, 1,4-Dioxan, Toluol und Hexan werden zwecks *Trocknung* über Natrium/Benzophenon destilliert.<sup>364</sup> Lösungsmittel für Anioniksynthesen werden nach Standardmethoden vorgetrocknet, mit DPHLi versetzt und erneut abkondensiert. Triethylamin wird über Molekularsieb getrocknet. Des weiteren werden Diisopropylamin und Styrol mit  $\text{CaH}_2$  über Nacht gerührt und abdestilliert bzw. -kondensiert. DMF, NMP, DMSO und Dichlormethan über Molekularsieb mit einem Wassergehalt  $< 50$  ppm werden gekauft.

Der Reaktionsverlauf wird mittels der *Dünnschichtchromatographie (DC)* verfolgt. Hierzu werden Merck-DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> verwendet. Die Detektion erfolgt soweit möglich mittels UV-Fluoreszenz ( $\lambda = (254; 366)$  nm), anderenfalls durch Entwicklung in einer Iodkammer oder Besprühen mit konz. Schwefelsäure. Zur *säulenchromatographischen Trennung* der Reaktionsgemische wird als stationäre Phase Kieselgel (a) Acros Silica Gel (0,035 - 0,070) mm und (b) Roth Kieselgel 60 (0,04 - 0,064) mm verwendet. Für die *Flash-Säulenchromatographie* werden die Kieselgele (c) Fisher Silica 60 Partikelgröße 20-45 micron Davisil<sup>®</sup> und (d) Roth Kieselgel 60 (0,02 - 0,045) mm f. d. Säulenchromatographie verwendet.

Zur Durchführung der *NMR-Messungen* werden die Spektrometer Bruker Avance 500 (500 MHz) und AC 300 bzw. ARX 300 (300 MHz) genutzt. Die Referenzierung der erhaltenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen erfolgt mittels deuteriertem Lösungsmittel (Deutero GmbH/Kastellaun o. Euriso-Top GmbH/Saarbrücken) als internem Standard gegen TMS.<sup>365</sup> Hingegen wird für die Messung von  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren



Phosphorsäure ( $w = 0,85$ ) als externer Standard eingesetzt. Überdies hinaus wurden die Spektren der Kerne  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  unter Anwendung der Protonenbreitbandentkopplung aufgenommen. Soweit nicht anders angegeben, werden die Messungen bei 298 K durchgeführt. Die Multiplizitäten bzw. die Signalform wird wie nachstehend abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (qa), Septett (sp), Multiplett (m) und breit (br).

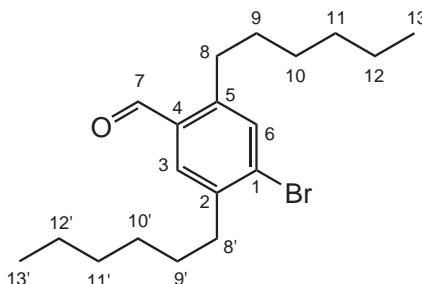
Die Aufnahmen der *Massenspektren* werden mit den Geräten Finnigan MAT 95/Magnetfeldgerät (EI-MS) und Kratos Analytical MALDI 4 (MALDI-TOF-MS) durchgeführt.

Die *Gelpermeationschromatographie (GPC)* wird unter Anwendung von hoch- u. niedermolekularen Säulensätzen mit THF als Eluenten und Toluol als internem Standard ( $\chi = 0,001$ ) durchgeführt. Die Polymerlösungen werden mit einem  $0,45\ \mu\text{m}$ -Filter gefiltert. Schließlich erfolgt die Detektion mittels UV/VIS-Detektoren mit einer Polystyrolkalibration. Hiervon abweichende Meßbedingungen werden im Einzelfall angegeben.

Die *UV/VIS-spektroskopische Charakterisierung* wird mit dem Spektrometer J&M Tidas II durchgeführt, wohingegen die *Photolumineszenz-(PL)-Spektren* mit dem Gerät Varian Cary-Eclipse vorgenommen werden. Als Lösungsmittel wird stets Chloroform spektroskopischer Qualität verwendet.

## 6.2 Monomersynthesen

### 6.2.1 Synthese von 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd (**137**)

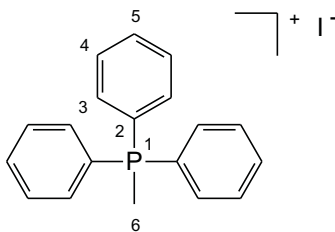


Unter Schutzgasatmosphäre wird 1,4-Dibrom-2,5-dihexylbenzol (**136**) (7,422 mmol; 3,000 g) in entgastem, trockenem Et<sub>2</sub>O (20 mL) gelöst und auf -45 °C gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (7,4 mmol; 4,6 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von -45 °C auf -30 °C erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf -25 °C gekühlt und entgastes, trockenes DMF (9,6 mmol; 0,71 g; 0,75 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Reaktionslösung langsam auf 0 °C erwärmt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (20 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wässrige Anteil mit Et<sub>2</sub>O (20 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/2$ ;  $R_f = 0,41$ ). Derart wird 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd (**137**) (5,524 mmol; 1,952 g) als klares Öl in einer Ausbeute von 75% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10,23$  (s, 1H, H<sup>7</sup>); 7,65 (s, 1H, H<sup>3</sup>); 7,46 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 2,94 (t, 2H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,9 \text{ Hz}$ ); 2,75 (t, 2H, H<sup>8'</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,9 \text{ Hz}$ ); 1,55-1,66 (m, 4H, H<sup>9,9'</sup>); 1,26-1,43 (m, 12H, H<sup>10,10',11,11',12,12'</sup>); 0,90 (m, 6H, H<sup>13,13'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 191,6$  (C<sup>7</sup>); 144,7 (C<sup>5</sup>); 140,7 (C<sup>2</sup>); 135,2 (C<sup>6</sup>); 132,9 (C<sup>4</sup>); 132,5 (C<sup>3</sup>); 131,2 (C<sup>1</sup>); 35,8 (C<sup>8'</sup>); 32,4 (C<sup>9</sup>); 31,7 (C<sup>8,11,11'</sup>); 29,9 (C<sup>9'</sup>); 29,3 (C<sup>10</sup>); 29,2 (C<sup>10'</sup>); 22,7 (C<sup>12,12'</sup>); 14,2 (C<sup>13,13'</sup>).

## 6.2.2 Synthese von Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**)



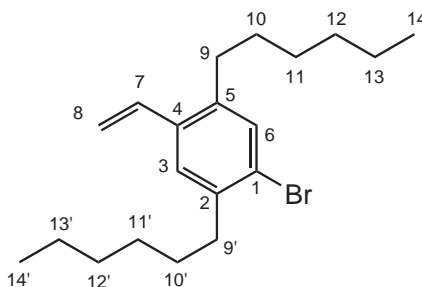
Zur Synthese von Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**, **MTPPI**) wird Triphenylphosphan (**141**) (0,381 mol; 100 g) in entgastem, trockenem Et<sub>2</sub>O (500 mL) vorgelegt. Daraufhin wird über 17 Stunden unter Kühlung und Rühren Methyljodid (**142**) (381,0 mmol; 54,08 g) sehr langsam zugetropft. Die klare Lösung trübt sich sofort durch den entstehenden, weißen Niederschlag ein. Nach dem Zutropfen wird die Reaktionsmischung noch für weitere sechs Tage gerührt. Dann wird die Reaktion durch Verdünnen mit Et<sub>2</sub>O (100 mL) abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abfiltration des weißen Niederschlags. Dieser wird mit weiterem Et<sub>2</sub>O (100 mL) gewaschen und letztlich i. Vak. getrocknet. Derart wird weißes, feinstkristallines Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (364,90 mmol; 147,50 g) in einer Ausbeute von 96% erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,69 (m, 3H, H<sup>5</sup>); 7,65 - 7,57 (m, 12H, H<sup>3,4</sup>); 3,03 (d, 3H, H<sup>6</sup>, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 13,5 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 135,1 (d, C<sup>5</sup>, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 3,5 Hz); 133,1 (d, C<sup>3</sup>, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 10,9 Hz); 130,4 (d, C<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 13,0 Hz); 118,5 (d, C<sup>2</sup>, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 88,0 Hz); 11,3 (d, C<sup>6</sup>, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 56,6 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 19,8 (s, 1P, P<sup>1</sup>).

## 6.2.3 Synthese von 4-Brom-2,5-dihexylstyrol (**138**)



Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (6,086 mmol, 2,460 g)

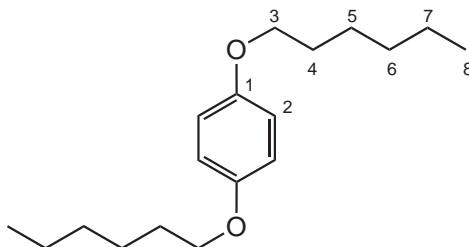
vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (25 mL) suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (5,9 mmol; 3,7 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Im Anschluß wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf -60 °C gekühlt und die Lösung des 4-Brom-2,5-dihexylbenzaldehyd (**137**) (4,30 mmol; 1,52 g in 5 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung über Kieselgur filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/2$ ;  $R_f = 0,88$ ) durchgeführt. So wird 4-Brom-2,5-dihexylstyrol (**138**) (3,523 mmol; 1,238 g) als farbloses Öl in einer Ausbeute von 82% erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,31$  (s, 2H, H<sup>3,6</sup>); 6,89 (dd, 1H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{H,H}(E) = 17,4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{H,H}(Z) = 11,0 \text{ Hz}$ ); 5,63 (dd, 1H, Z-H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H}(E) = 17,4 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{H,H} = 1,3 \text{ Hz}$ ); 5,29 (dd, 1H, E-H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H}(Z) = 11,0 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{H,H} = 1,3 \text{ Hz}$ ); 2,69 (t, 2H, H<sup>9</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,9 \text{ Hz}$ ); 2,59 (t, 2H, H<sup>9</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,9 \text{ Hz}$ ); 1,58-1,65 (m, 2H, H<sup>10'</sup>); 1,50-1,58 (m, 2H, H<sup>10</sup>); 1,26-1,44 (m, 12H, H<sup>11,11',12,12',13,13'</sup>); 0,91 (m, 6H, H<sup>14,14'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 139,8$  (C<sup>5</sup>); 139,7 (C<sup>2</sup>); 135,7 (C<sup>4</sup>); 134,1 (C<sup>7</sup>); 133,4 (C<sup>6</sup>); 127,5 (C<sup>3</sup>); 123,7 (C<sup>1</sup>); 115,6 (C<sup>8</sup>); 36,0 (C<sup>9'</sup>); 32,8 (C<sup>9</sup>); 31,8 (C<sup>12,12'</sup>); 31,1 (C<sup>10</sup>); 30,2 (C<sup>10'</sup>); 29,4 (C<sup>11</sup>); 29,3 (C<sup>11'</sup>); 22,8 (C<sup>13,13'</sup>); 14,2 (C<sup>14,14'</sup>).

#### 6.2.4 Synthese von 1,4-Dihexoxybenzol (**128a**)



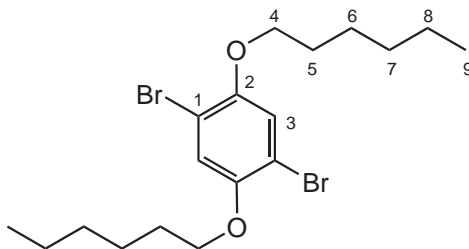
Zunächst wird frische Natriumethoxid-Lösung hergestellt. Hierfür wird unter Schutzgas und Kühlung Natrium (846,45 mmol; 19,460 g) in entgastem Ethanol (500 mL)

aufgelöst. Anschließend wird Hydrochinon (**127**) (384,54 mmol; 42,342 g) portionsweise hinzugegeben, wobei sich die Reaktionslösung bräunlich färbt. Im weiteren wird 10 Minuten gerührt, um dann Hexylbromid (862,7 mmol; 142,4 g; 121,2 mL) innerhalb von 15 Minuten zuzutropfen. Die Reaktionsmischung färbt sich hierbei gelblich. Daraufhin wird für 18 Stunden unter Rückfluß gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser (300 mL) hydrolysiert und mit Ethylacetat (2×300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Abschließend wird das Rohprodukt in Methanol umkristallisiert. Auf diese Weise wird 1,4-Dihexoxybenzol (**128a**) (300,9 mmol; 83,77 g) als weißer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 78% erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,83 (s, 4H, H<sup>2</sup>); 3,91 (t, 4H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 1,77 (m, 4H, H<sup>4</sup>); 1,46 (m, 4H, H<sup>5</sup>); 1,30-1,40 (m, 8H, H<sup>6,7</sup>); 0,92 (m, 6H, H<sup>8</sup>).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 153,6 (C<sup>1</sup>); 115,5 (C<sup>2</sup>); 68,8 (C<sup>3</sup>); 31,8 (C<sup>6</sup>); 29,5 (C<sup>4</sup>); 25,9 (C<sup>5</sup>); 22,8 (C<sup>7</sup>); 14,2 (C<sup>8</sup>).

### 6.2.5 Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzol (**129a**)



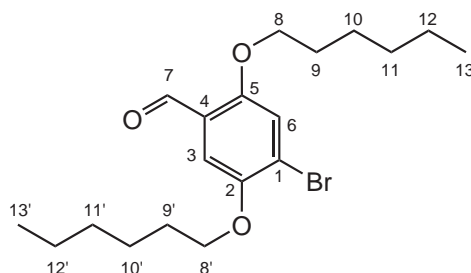
1,4-Dihexoxybenzol (**128a**) (125,7 mmol; 35,00 g) und Natriumacetat (251,0 mmol; 20,59 g) werden in Essigsäure (300 mL) suspendiert. Dann wird unter Rühren Bromlösung (251,0 mmol; 40,11 g in 100 mL Essigsäure) sehr langsam innerhalb von 22 Stunden zugetropft. Nun wird für weitere 24 Stunden gerührt. Unterdessen bildet sich ein feiner, weißer Niederschlag. Zum Abbruch der Reaktion wird die Lösung auf Eiswasser (600 mL) gegossen und bis zur Entfärbung Natriumhydrogensulfit-Lösung zugegeben. Danach wird mit Dichlormethan (4×150 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (4×200 mL) und Wasser (200 mL) gewaschen. Nach der Trocknung über MgSO<sub>4</sub> werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt in Ethanol umkristallisiert. So wird 1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzol (**129a**) (97,419 mmol; 42,497 g) als weißer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 77% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,08 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,94 (t, 4H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,5 Hz); 1,80 (m, 4H, H<sup>5</sup>); 1,43-1,53 (m, 4H, H<sup>6</sup>); 1,30-1,40 (m, 8H, H<sup>7,8</sup>); 0,91 (m, 6H, H<sup>9</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 150,3 (C<sup>2</sup>); 118,7 (C<sup>3</sup>); 111,3 (C<sup>1</sup>); 70,5 (C<sup>4</sup>); 31,6 (C<sup>7</sup>); 29,2 (C<sup>5</sup>); 25,7 (C<sup>6</sup>); 22,7 (C<sup>8</sup>); 14,1 (C<sup>9</sup>).

**EI-MS:**  $m/z$  = 436(M<sup>+</sup>); 352; 268.

## 6.2.6 Synthese von 4-Brom-2,5-dihexoxybenzaldehyd (131a)

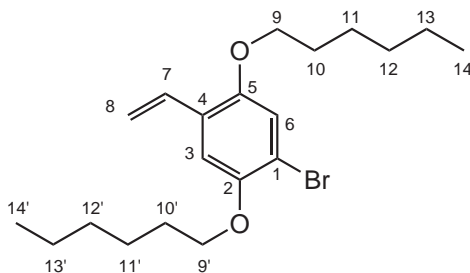


Unter Schutzgas wird 1,4-Dibrom-2,5-dihexoxybenzol (**129a**) (34,386 mmol; 15,000 g) in entgastem, trockenem Et<sub>2</sub>O (250 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (34,4 mmol; 21,5 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von -40 °C auf -30 °C erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf -40 °C gekühlt und entgastes, trockenes DMF (45 mmol; 3,3 g; 3,5 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Kühlung beendet und für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (100 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wässrige Anteil mit Et<sub>2</sub>O (100 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 4/1$ ;  $R_f = 0,60$ ). Derart wird 4-Brom-2,5-dihexoxybenzaldehyd (**131a**) (22,82 mmol; 8,792 g) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 66% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10,40 (s, 1H, H<sup>7</sup>); 7,29 (s, 1H, H<sup>3</sup>); 7,21 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 4,01 (t, 2H, H<sup>8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,5 Hz); 3,99 (t, 2H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,5 Hz); 1,76-1,84 (m, 4H, H<sup>9,9'</sup>); 1,41-1,52 (m, 4H, H<sup>10,10'</sup>); 1,28-1,38 (m, 8H, H<sup>11,11',12,12'</sup>); 0,90 (m, 6H, H<sup>13,13'</sup>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189,0$  ( $\text{C}^7$ );  $155,9$  ( $\text{C}^2$ );  $150,0$  ( $\text{C}^5$ );  $124,4$  ( $\text{C}^4$ );  $121,1$  ( $\text{C}^1$ );  $118,6$  ( $\text{C}^6$ );  $110,8$  ( $\text{C}^3$ );  $70,0$  ( $\text{C}^8$ );  $69,6$  ( $\text{C}^{8'}$ );  $31,6$  ( $\text{C}^{11,11'}$ );  $29,2$  ( $\text{C}^{9/9'}$ );  $29,1$  ( $\text{C}^{9/9'}$ );  $25,8$  ( $\text{C}^{10/10'}$ );  $25,7$  ( $\text{C}^{10/10'}$ );  $22,7$  ( $\text{C}^{12/12'}$ );  $22,6$  ( $\text{C}^{12/12'}$ );  $14,1$  ( $\text{C}^{13/13'}$ );  $14,0$  ( $\text{C}^{13/13'}$ ).

### 6.2.7 Synthese von 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (133a)



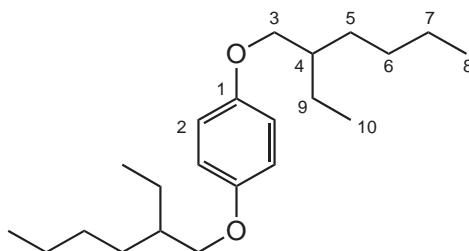
Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (25,001 mmol; 10,106 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (50 mL) suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (24,3 mmol; 15,2 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im folgenden wird die Kühlung beendet und man läßt auf Raumtemperatur erwärmen.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und die Lösung des 4-Brom-2,5-dihexoxybenzaldehyd (**131a**) (20,00 mmol; 7,706 g in 50 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann über Kieselgur filtriert und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Im Anschluß wird der Feststoff in Toluol (100 mL) aufgenommen, die Lösung über Kieselgel filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Daraufhin wird das Rohprodukt durch Ausfrieren aus Hexan umkristallisiert. Auf diese Weise wird 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) (13,19 mmol; 5,055 g) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 66% isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,05$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ );  $7,02$  (s, 1H,  $\text{H}^3$ );  $6,98$  (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,0 \text{ Hz}$ );  $5,73$  (dd, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,4 \text{ Hz}$ );  $5,28$  (dd, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,0 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,4 \text{ Hz}$ );  $4,00$  (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ );  $3,92$  (t, 2H,  $\text{H}^{9'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ );  $1,80$  (m, 4H,  $\text{H}^{10,10'}$ );  $1,56$  -  $1,43$  (m, 4H,  $\text{H}^{11,11'}$ );  $1,41$  -  $1,30$  (m, 8H,  $\text{H}^{12,12',13,13'}$ );  $0,92$  (m, 6H,  $\text{H}^{14,14'}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,0$  ( $\text{C}^5$ );  $149,9$  ( $\text{C}^5$ );  $131,3$  ( $\text{C}^7$ );  $126,9$  ( $\text{C}^4$ );  $117,8$  ( $\text{C}^6$ );  $114,7$  ( $\text{C}^8$ );  $112,2$  ( $\text{C}^3$ );  $112,0$  ( $\text{C}^1$ );  $70,4$  ( $\text{C}^9$ );  $69,6$  ( $\text{C}^{9'}$ );  $31,7$  ( $\text{C}^{12,12'}$ );  $29,4$  ( $\text{C}^{10,10'}$ );  $25,9$  ( $\text{C}^{11/11'}$ );  $25,8$  ( $\text{C}^{11/11'}$ );  $22,7$  ( $\text{C}^{13,13'}$ );  $14,2$  ( $\text{C}^{14,14'}$ ).

### 6.2.8 Synthese von 1,4-Di(2'-ethylhexoxy)benzol (**128b**)



Unter Schutzgas wird Hydrochinon (**127**) (320 mmol; 35,6 g) auf Kaliumhydroxidpulver (2798,6 mmol; 157,00 g) vorgelegt und entgast<sup>1</sup>. Daraufhin werden die Feststoffe in Dimethylsulfoxid (500 mL) gelöst bzw. suspendiert. Nun wird das 2-Ethylhexylbromid (1,29 mol; 250 g) innerhalb von 75 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft, woraufhin sich eine dunkelgelbe Färbung bildet. Dann wird für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zwecks Reaktionsabbruch wird die nun hellbraune Reaktionsmischung auf Eiswasser (300 mL) gegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit Hexan (4×250 mL) extrahiert. Im Anschluß werden die vereinigten, organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch fraktionierende Destillation im Feinvakuum. Auf diese Weise wird 1,4-Di(2'-ethylhexoxy)benzol (**128b**) (287,83 mmol; 96,292 g) als gelbliche, niedrigviskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 90% isoliert.

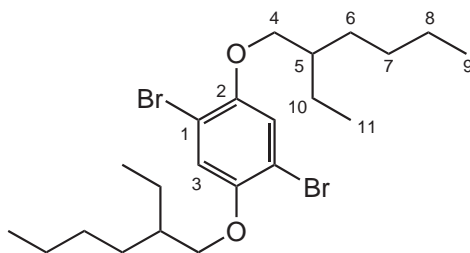
**$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,88$  (s, 4H,  $\text{H}^1$ );  $3,69$  (d, 4H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,8$  Hz);  $1,75$  (ttt, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,0$  Hz);  $1,29$ – $1,64$  (m, 16H,  $\text{H}^{5,6,7,9}$ );  $0,98$  (t, 6H,  $\text{H}^{10}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$  Hz);  $0,96$  (m, 6H,  $\text{H}^8$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153,6$  ( $\text{C}^2$ );  $115,4$  ( $\text{C}^1$ );  $71,2$  ( $\text{C}^3$ );  $39,6$  ( $\text{C}^4$ );  $30,7$  ( $\text{C}^5$ );  $29,2$  ( $\text{C}^6$ );  $24,0$  ( $\text{C}^9$ );  $23,2$  ( $\text{C}^7$ );  $14,2$  ( $\text{C}^8$ );  $11,2$  ( $\text{C}^{10}$ ).

<sup>1</sup>Die Reihenfolge muß eingehalten werden: Kaliumhydroxid bildet anderenfalls aufgrund der schlechteren Löslichkeit in DMSO eine feste Schutzschicht über dem Hydrochinon und verhindert so die Deprotonierung.



## 6.2.9 Synthese von 1,4-Dibrom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (129b)



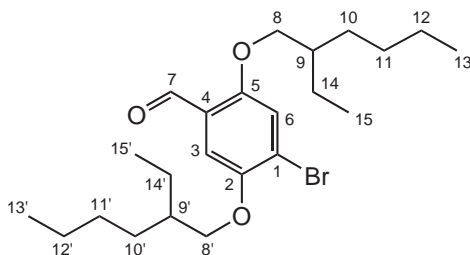
1,4-Di(2'-ethylhexoxy)benzol (**128b**) (143,3 mmol; 47,93 g) und Natriumacetat (146,3 mmol; 12,00 g) werden in Essigsäure (240 mL) vorgelegt. Dann wird unter Rühren Bromlösung (286,0 mmol; 45,71 g in 100 mL Essigsäure) sehr langsam innerhalb von 19,5 Stunden zugetropft. Nun wird für eine weitere Stunde gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird die dunkelrote Suspension auf Eiswasser (1 L) gegossen und mit Hexan (4×200 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden bis zur Entfärbung mit Natriumhydrogensulfit-Lösung versetzt. Danach wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3×200 mL) und Wasser (200 mL) gewaschen. Nach der Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Reinigung wird das viskose, rotbraune Rohprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/9$ ;  $R_f = 0,68$ ) aufgetrennt. So wird 1,4-Dibrom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**129b**) (77,552 mmol; 38,181 g) als farbloses Öl in einer Ausbeute 54% isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,08$  (s, 2H,  $\text{H}^3$ ); 3,83 (dd, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 1,1$  Hz); 1,75 (ttt, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$  Hz); 1,59-1,38 (m, 8H,  $\text{H}^{6,10}$ ); 1,38-1,28 (m, 8H,  $\text{H}^{7,8}$ ); 0,94 (t, 6H,  $\text{H}^{11}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$  Hz); 0,91 (m, 6H,  $\text{H}^9$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150,4$  ( $\text{C}^2$ ); 118,4 ( $\text{C}^3$ ); 111,2 ( $\text{C}^1$ ); 72,7 ( $\text{C}^4$ ); 39,6 ( $\text{C}^5$ ); 30,6 ( $\text{C}^6$ ); 29,2 ( $\text{C}^7$ ); 24,0 ( $\text{C}^{10}$ ); 23,2 ( $\text{C}^8$ ); 14,2 ( $\text{C}^9$ ); 11,3 ( $\text{C}^{11}$ ).

**EI-MS:**  $m/z = 492(\text{M}^+)$ ; 268; 188.

## 6.2.10 Synthese von 4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd (**131b**)

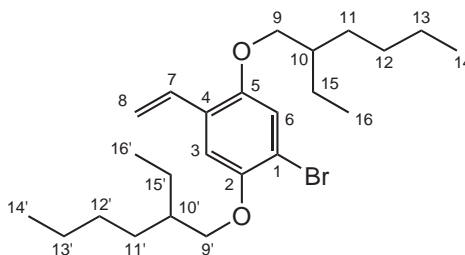


Unter Schutzgasatmosphäre wird 1,4-Dibrom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**129b**) (3,945 mmol; 1,942 g) in entgastem, trockenem Et<sub>2</sub>O (40 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (4,00 mmol; 2,50 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von -40 °C auf -30 °C erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf -40 °C gekühlt und entgastes, trockenes DMF (5,1 mmol; 0,38 g; 0,40 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Kühlung beendet und für 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (5 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wäßrige Anteil mit Et<sub>2</sub>O (5 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/2$ ). Derart wird 4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd (**131b**) (2,716 mmol; 1,199 g) als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 69% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10,42$  (s, 1H, H<sup>7</sup>); 7,31 (s, 1H, H<sup>3</sup>); 7,23 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 3,92 (dd, 2H, H<sup>8'</sup>,  $^3J_{H,H} = 5,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ ); 3,89 (dd, 2H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H} = 5,5 \text{ Hz}$ ,  $J = 1,5 \text{ Hz}$ ); 1,77 (m, 2H, H<sup>9,9'</sup>); 1,38-1,60 (m, 8H, H<sup>10,10',14,14'</sup>); 1,27-1,38 (m, 8H, H<sup>11,11',12,12'</sup>); 0,94 (t, 3H, H<sup>15/15'</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,5 \text{ Hz}$ ); 0,93 (t, 3H, H<sup>15,15'</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,5 \text{ Hz}$ ); 0,91 (m, 6H, H<sup>13,13'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 189,0$  (C<sup>7</sup>); 156,1 (C<sup>2</sup>); 150,2 (C<sup>5</sup>); 124,5 (C<sup>4</sup>); 121,2 (C<sup>1</sup>); 118,5 (C<sup>6</sup>); 110,5 (C<sup>3</sup>); 72,3 (C<sup>8</sup>); 71,9 (C<sup>8'</sup>); 39,6 (C<sup>9/9'</sup>); 39,5 (C<sup>9/9'</sup>); 30,7 (C<sup>10/10'</sup>); 30,6 (C<sup>10/10'</sup>); 29,2 (C<sup>11/11'</sup>); 29,1 (C<sup>11/11'</sup>); 24,1 (C<sup>14/14'</sup>); 24,0 (C<sup>14/14'</sup>); 23,2 (C<sup>12/12'</sup>); 23,1 (C<sup>12/12'</sup>); 14,2 (C<sup>13/13'</sup>); 14,1 (C<sup>13/13'</sup>); 11,3 (C<sup>15/15'</sup>).

### 6.2.11 Synthese von 4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol (133b)



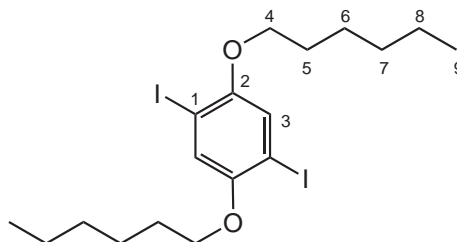
Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (2,20 mmol; 0,889 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (30 mL) suspendiert und auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (2,1 mmol; 1,3 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Im Anschluß wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt und die Lösung des 4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd (**131b**) (1,76 mmol; 0,776 g in 30 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/9$ ;  $R_f = 0,41$ ) durchgeführt. So wird 4-Brom-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol (**133b**) (1,31 mmol; 0,575 g) als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 74% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,06$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ );  $7,02$  (s, 1H,  $\text{H}^3$ );  $6,99$  (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ),  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2 \text{ Hz}$ ;  $5,74$  (dd, 1H,  $-\text{H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,0 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{C,H}} = 160,1 \text{ Hz}$ );  $3,98$  (t, 2H,  $\text{H}^{9'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ );  $3,91$  (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ );  $1,80$  (m, 4H,  $\text{H}^{10,10'}$ );  $1,42 - 1,58$  (m, 4H,  $\text{H}^{11,11'}$ );  $1,29 - 1,42$  (m, 8H,  $\text{H}^{12,12',13,13'}$ );  $0,92$  (m, 6H,  $\text{H}^{14,14'}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,3$  ( $\text{C}^2$ );  $151,3$  ( $\text{C}^5$ );  $151,2$  ( $\text{C}^5$ );  $131,5$  (d,  $\text{C}^7$ ,  $^1J_{\text{C,C}} = 280,6 \text{ Hz}$ );  $127,9$  ( $\text{C}^4$ );  $123,7$  ( $\text{C}^6$ );  $114,8$  ( $\text{C}^8$ );  $110,4$  ( $\text{C}^3$ );  $110,3$  ( $\text{C}^3$ );  $86,2$  ( $\text{C}^1$ );  $70,4$  ( $\text{C}^{9'}$ );  $69,6$  ( $\text{C}^9$ );  $31,7$  ( $\text{C}^{12,12'}$ );  $29,4$  ( $\text{C}^{10,10'}$ );  $26,0$  ( $\text{C}^{11/11'}$ );  $25,9$  ( $\text{C}^{11/11'}$ );  $22,8$  ( $\text{C}^{13/13'}$ );  $22,7$  ( $\text{C}^{13/13'}$ );  $14,2$  ( $\text{C}^{14/14'}$ );  $14,1$  ( $\text{C}^{14/14'}$ ).

## 6.2.12 Synthese von 1,4-Diiod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**)



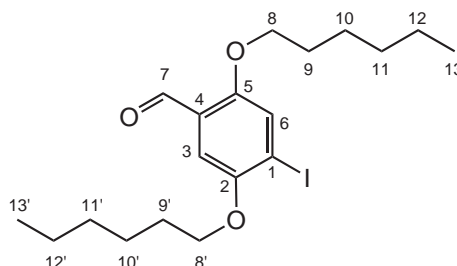
Unter Schutzgasatmosphäre werden 1,4-Dihexoxybenzol (**128a**) (359,26 mmol; 100,00 g), Iod (395,07 mmol; 100,27 g) und Kaliumiodat (143,7 mmol; 30,75 g) in Essigsäure (1,20 L), konz. Schwefelsäure (22,2 mL) und Wasser (88 mL) gelöst bzw. suspendiert<sup>2</sup>. Im Anschluß wird die Reaktionsmischung für drei Tage unter Rückfluß gerührt. Dann wird zwecks Reaktionsabbruch gesättigte Natriumhydrogensulfite-Lösung bis zur Entfärbung zugegeben. Schließlich wird auf Eiswasser (4 L) gegossen,  $\text{CHCl}_3$  (600 mL) hinzugegeben und die Phasen getrennt. Weiterhin wird die wäßrige Phase mit Hexan ( $2 \times 600$  mL) extrahiert. Nachfolgend werden die vereinigten, organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Abschließend wird das Rohprodukt in Methanol umkristallisiert. So wird 1,4-Diiod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) (196,01 mmol, 103,93 g) als weißer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 55% isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7,17 (s, 2H,  $\text{H}^3$ ); 3,93 (t, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5$  Hz); 1,80 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ); 1,46-1,55 (m, 4H,  $\text{H}^6$ ); 1,30-1,40 (m, 8H,  $\text{H}^{7,8}$ ); 0,92 (m, 6H,  $\text{H}^9$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 153,0 ( $\text{C}^2$ ); 123,0 ( $\text{C}^3$ ); 86,5 ( $\text{C}^1$ ); 70,5 ( $\text{C}^4$ ); 31,6 ( $\text{C}^7$ ); 29,3 ( $\text{C}^5$ ); 25,9 ( $\text{C}^6$ ); 22,8 ( $\text{C}^8$ ); 14,2 ( $\text{C}^9$ ).

**EI-MS:**  $m/z$  = 530,1( $\text{M}^+$ ); 446,0; 361,9.

## 6.2.13 Synthese von 4-Iod-2,5-dihexoxybenzaldehyd (**132a**)



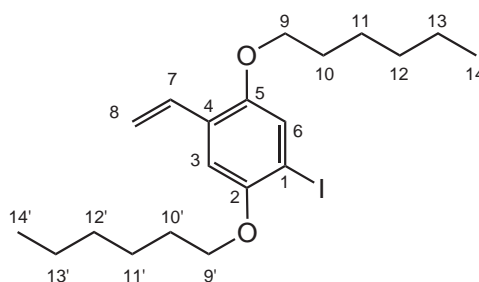
<sup>2</sup>Zur besseren Rückführung von sublimiertem Iod aus dem Kühler, ist es vorteilhaft Heptan zur Reaktionsmischung zu geben.

Unter Schutzgas wird 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) (94,299 mmol; 50,000 g) in entgastem, trockenem Et<sub>2</sub>O (500 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (94,3 mmol; 37,7 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von -40 °C auf -30 °C erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf -25 °C gekühlt und entgastes, trockenes DMF (129 mmol; 9,40 g; 10,0 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Kühlung beendet und für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (140 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wässrige Anteil mit Et<sub>2</sub>O (140 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 4/1$ ;  $R_f = 0,72$ ). Derart wird 4-Iod-2,5-dihexoxybenzaldehyd (**132a**) (77,90 mmol; 33,68 mmol) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 83% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 10,42$  (s, 1H, H<sup>7</sup>); 7,45 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 7,18 (s, 1H, H<sup>3</sup>); 4,02 (t, 2H, H<sup>8'</sup>,  $^3J_{H,H} = 6,4 \text{ Hz}$ ); 4,00 (t, 2H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H} = 6,4 \text{ Hz}$ ); 1,81 (m, 1H, H<sup>9,9'</sup>); 1,41 - 1,54 (m, 4H, H<sup>10,10'</sup>); 1,29 - 1,40 (m, 8H, H<sup>11,11',12,12'</sup>); 0,91 (m, 6H, H<sup>13,13'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 189,4$  (C<sup>7</sup>); 156,0 (C<sup>2</sup>); 152,4 (C<sup>5</sup>); 125,4 (C<sup>4</sup>); 124,8 (C<sup>6</sup>); 109,1 (C<sup>3</sup>); 96,9 (C<sup>1</sup>); 70,1 (C<sup>8</sup>); 69,7 (C<sup>8'</sup>); 31,6 (C<sup>11,11'</sup>); 29,2 (C<sup>9/9'</sup>); 29,1 (C<sup>9/9'</sup>); 25,9 (C<sup>10/10'</sup>); 25,8 (C<sup>10,10'</sup>); 22,8 (C<sup>12/12'</sup>); 22,7 (C<sup>12/12'</sup>); 14,2 (C<sup>13/13'</sup>); 14,1 (C<sup>13/13'</sup>).

#### 6.2.14 Synthese von 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**)



Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (1,44 mmol, 581 mg) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (30 mL) suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (1,4 mmol; 0,87 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch

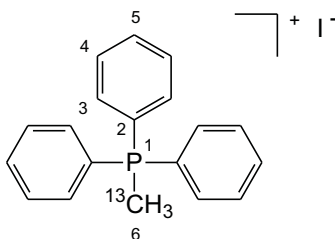
eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Im Anschluß wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf -60 °C gekühlt und die Lösung des 4-Iod-2,5-dihexoxybenzaldehyd (**132a**) (1,15 mmol; 499 mg in 30 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/2$ ;  $R_f = 0,68$ ) durchgeführt. So wird 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) (0,885 mmol; 381 mg) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 77% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,27$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 6,98 (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz); 6,93 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 5,75 (dd, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz); 5,28 (dd, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz); 3,99 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5$  Hz); 3,92 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 1,75-1,86 (m, 4H,  $\text{H}^{10,10'}$ ); 1,43-1,57 (m, 4H,  $\text{H}^{11,11'}$ ); 1,30-1,41 (m, 8H,  $\text{H}^{12,12',13,13'}$ ); 0,92 (m, 6H,  $\text{H}^{14,14'}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,3$  ( $\text{C}^5$ ); 151,3 ( $\text{C}^2$ ); 131,5 ( $\text{C}^7$ ); 128,0 ( $\text{C}^4$ ); 123,7 ( $\text{C}^6$ ); 114,9 ( $\text{C}^8$ ); 110,4 ( $\text{C}^3$ ); 86,2 ( $\text{C}^1$ ); 70,4 ( $\text{C}^9$ ); 69,7 ( $\text{C}^9$ ); 31,7 ( $\text{C}^{12,12'}$ ); 29,5 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 25,9 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 25,8 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{14/14'}$ ).

### 6.2.15 Synthese von ( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**145**)



Zur Synthese von ( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**145**, **MTPPI**) wird Triphenylphosphan (**141**) (38,482 mmol; 10,093 g) unter Schutzgasatmosphäre in entgastem, trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 mL) vorgelegt. Daraufhin wird unter Kühlung und

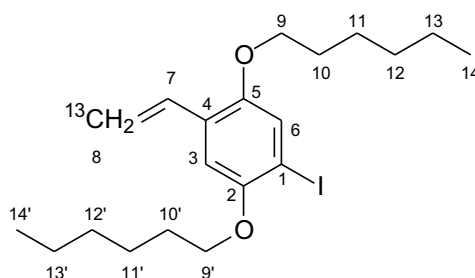
Rühren ( $^{13}\text{C}$ )-Methyliodid (**143**) (35,0 mmol; 5,00 g) sehr langsam zugetropft. Die klare Lösung trübt sich sofort durch den sich bildenden weißen Niederschlag ein. Nach dem Zutropfen wird die Suspension noch fünf Tage gerührt, um dann den Feststoff abzufiltrieren und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  zu waschen. Das Filtrat wird für weitere vier Tage unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird erneut filtriert und der Feststoff mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Zuletzt werden die vereinigten Filtrerrückstände i. Vak. getrocknet. Es wird weißes, feinstkristallines ( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**145**) (29,222 mmol; 11,841 g) in einer Ausbeute von 83% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,74\text{--}7,82$  (m, 3H,  $\text{H}^5$ );  $7,64\text{--}7,74$  (m, 12H,  $\text{H}^{3,4}$ );  $3,17$  (dd, 3H,  $\text{H}^6$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 135,1$  Hz,  $^2J_{\text{P,H}} = 13,2$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 135,3$  (d,  $\text{C}^5$ ,  $^4J_{\text{C,P}} = 3,1$  Hz);  $133,4$  (d,  $\text{C}^3$ ,  $^2J_{\text{C,P}} = 10,9$  Hz);  $130,6$  (d,  $\text{C}^4$ ,  $^3J_{\text{C,P}} = 13,1$  Hz);  $119,0$  (d,  $\text{C}^2$ ,  $^1J_{\text{C,P}} = 89,4$  Hz);  $11,8$  (d,  $\text{C}^6$ ,  $^1J_{\text{C,P}} = 57,2$  Hz).

$^{31}\text{P-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22,3$  (d, 1P,  $\text{P}^1$ ,  $^1J_{\text{P,C}} = 57,2$  Hz).

## 6.2.16 Synthese von 4-Iod-2,5-dihexoxy-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )-styrol (**135a**)



Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre ( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**145**) (4,437 mmol, 1,798 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (115 mL) suspendiert und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (4,4 mmol; 2,8 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Im Anschluß wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

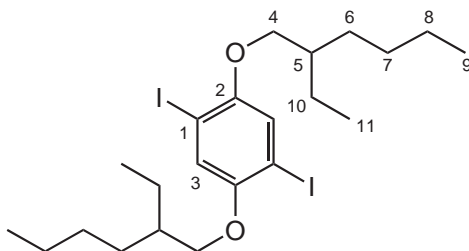
Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und die Lösung des 4-Iod-2,5-dihexoxybenzaldehyd (**132a**) (4,881 mmol; 2,110 g in 115 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Heptan ( $V/V = 1/1$ ) durchgeführt. So wird 4-Iod-2,5-dihexoxy-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )styrol (**135a**) (3,394 mmol; 1,464 g) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 76% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 6,98 (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,3$  Hz); 6,93 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 5,74 (ddd, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,0$  Hz,  $^1J_{\text{C,H}} = 155,1$  Hz); 5,27 (ddd, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,3$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,0$  Hz,  $^2J_{\text{C,H}} = 160,1$  Hz); 3,98 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5$  Hz); 3,91 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5$  Hz); 1,80 (m, 4H,  $\text{H}^{10,10'}$ ); 1,42 - 1,58 (m, 4H,  $\text{H}^{11,11'}$ ); 1,29 - 1,42 (m, 8H,  $\text{H}^{12,12',13,13'}$ ); 0,92 (m, 6H,  $\text{H}^{14,14'}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,3$  ( $\text{C}^2$ ); 151,3 ( $\text{C}^5$ ); 151,2 (d,  $\text{C}^5$ ,  $^3J_{\text{C,C}} = 3,3$  Hz); 131,5 (d,  $\text{C}^7$ ,  $^1J_{\text{C,C}} = 70,6$  Hz); 127,9 ( $\text{C}^4$ ); 123,7 ( $\text{C}^6$ ); 114,8 ( $\text{C}^8$ ); 110,4 (d,  $\text{C}^3$ ,  $^3J_{\text{C,C}} = 4,7$  Hz); 110,3 ( $\text{C}^3$ ); 86,2 ( $\text{C}^1$ ); 70,4 ( $\text{C}^9$ ); 69,6 ( $\text{C}^9$ ); 31,7 ( $\text{C}^{12,12'}$ ); 29,4 ( $\text{C}^{10,10'}$ ); 26,0 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 25,9 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 14,1 ( $\text{C}^{14/14'}$ ).

### 6.2.17 Synthese von 1,4-Diiod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**130b**)



Unter Schutzgas werden 1,4-Di(2'-ethylhexoxy)benzol (**128b**) (415,69 mmol; 139,07 g), Iod (463,34 mmol; 117,60 g) und Kaliumiodat (167,1 mmol; 35,77 g) in Essigsäure (2,00 L), konz. Schwefelsäure (36 mL), Wasser (150 mL) und Heptan (200 mL) gelöst bzw. suspendiert. Im Anschluß wird die Reaktionsmischung für drei Tage unter Rückfluß gerührt. Dann wird zwecks Reaktionsabbruch gesättigte Natriumhydrogensulfid-Lösung bis zur Entfärbung zugegeben. Schließlich wird auf Eiswasser (2 L) gegossen und mit Hexan ( $3 \times 600$  mL) extrahiert. Nachfolgend werden die vereinigt-



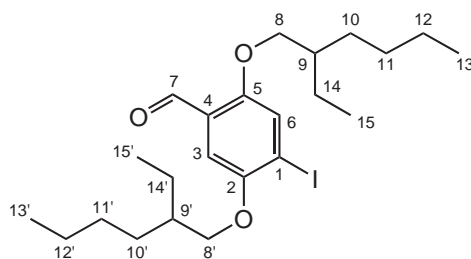
ten, organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Auftrennung des Produktgemischs erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/12$ ,  $R_f = 0,60$ ). So wird 1,4-Diiod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**130b**) (202,56 mmol, 118,77 g) als gelbliches Öl in einer Ausbeute von 49% isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,19$  (s, 2H,  $\text{H}^3$ ); 3,83 (d, 4H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,6$  Hz); 1,74 (ttt, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$  Hz); 1,29-1,63 (m, 16H,  $\text{H}^{6,7,8,10}$ ); 0,90-0,98 (m, 12H,  $\text{H}^{9,11}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153,0$  ( $\text{C}^2$ ); 122,5 ( $\text{C}^3$ ); 86,2 ( $\text{C}^1$ ); 72,5 ( $\text{C}^4$ ); 39,6 ( $\text{C}^5$ ); 30,7 ( $\text{C}^6$ ); 29,2 ( $\text{C}^7$ ); 24,1 ( $\text{C}^{10}$ ); 23,2 ( $\text{C}^8$ ); 14,3 ( $\text{C}^9$ ); 11,4 ( $\text{C}^{11}$ ).

**EI-MS:**  $m/z = 586(\text{M}^+)$ ; 474; 362.

### 6.2.18 Synthese von 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd (**132b**)

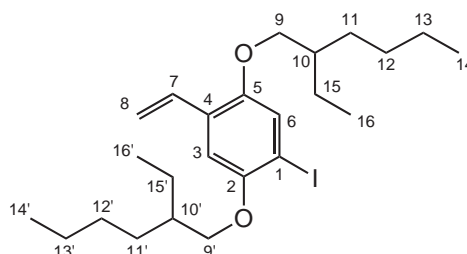


Unter Schutzgas wird 1,4-Diiod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**130b**) (16,56 mmol; 9,707 g) in entgastem, trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (220 mL) gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (16,56 mmol; 10,35 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) über 15 Minuten zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von  $-40^\circ\text{C}$  auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und entgastes, trockenes DMF (22 mmol; 1,6 g; 1,7 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Kühlung beendet und für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (63 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wässrige Anteil mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (63 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/3$ ;  $R_f = 0,51$ ). Derart wird 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd (**132b**) (13,97 mmol; 6,825 g) als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 84% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10,42 (s, 1H, H<sup>7</sup>); 7,46 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 7,18 (s, 1H, H<sup>3</sup>); 3,91 (dd, 2H, H<sup>8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5,5 Hz, J = 1,7 Hz); 3,88 (d, 2H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5,6 Hz); 1,70 - 1,80 (m, 2H, H<sup>9,9'</sup>); 1,24 - 1,61 (m, 16H, H<sup>10,10',11,11',12,12',14,14'</sup>); 0,87 - 0,98 (m, 12H, H<sup>13,13',15,15'</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 189,2 (C<sup>7</sup>); 156,1 (C<sup>2</sup>); 152,4 (C<sup>5</sup>); 125,3 (C<sup>4</sup>); 124,6 (C<sup>6</sup>); 108,6 (C<sup>3</sup>); 96,9 (C<sup>1</sup>); 72,2 (C<sup>8</sup>); 71,8 (C<sup>8'</sup>); 39,6 (C<sup>9/9'</sup>); 39,5 (C<sup>9/9'</sup>); 30,7 (C<sup>10/10'</sup>); 30,6 (C<sup>10/10'</sup>); 29,2 (C<sup>11/11'</sup>); 29,1 (C<sup>11/11'</sup>); 24,1 (C<sup>14,14'</sup>); 23,2 (C<sup>12/12'</sup>); 23,1 (C<sup>12/12'</sup>); 14,2 (C<sup>13/13'</sup>); 14,1 (C<sup>13/13'</sup>); 11,4 (C<sup>15/15'</sup>); 11,3 (C<sup>15/15'</sup>).

### 6.2.19 Synthese von 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol (**134b**)



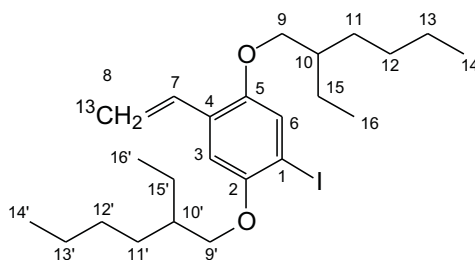
Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgas Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (15,99 mmol; 6,463 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (173 mL) suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (15,5 mmol; 9,7 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Im Anschluß wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf -60 °C gekühlt und die Lösung des 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzaldehyd (**132b**) (12,79 mmol; 6,248 g in 135 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/4$ ;  $R_f = 0,81$ ) durchgeführt. So wird 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol (**134b**) (10,25 mmol; 4,985 g) als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 80% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 6,99 (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz); 6,92 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 5,75 (d, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz); 5,27 (d, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz); 3,88 (d, 2H,  $\text{H}^{9'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$  Hz); 3,81 (dd, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,5$  Hz); 1,74 (ttt, 2H,  $\text{H}^{10,10'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,3$  Hz); 1,28-1,64 (m, 16H,  $\text{H}^{11,11',12,12',13,13',15,15'}$ ); 0,87-0,99 (m, 12H,  $\text{H}^{14,14',16,16'}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,4$  ( $\text{C}^2$ ); 151,3 ( $\text{C}^5$ ); 131,5 ( $\text{C}^7$ ); 127,8 ( $\text{C}^4$ ); 123,5 ( $\text{C}^6$ ); 114,7 ( $\text{C}^8$ ); 109,7 ( $\text{C}^3$ ); 85,9 ( $\text{C}^1$ ); 72,3 ( $\text{C}^{9'}$ ); 71,8 ( $\text{C}^9$ ); 39,8 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 39,7 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 30,8 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 30,7 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 24,2 ( $\text{C}^{15/15'}$ ); 24,1 ( $\text{C}^{15/15'}$ ); 23,2 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 23,1 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 14,3 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 11,4 ( $\text{C}^{16/16'}$ ); 11,3 ( $\text{C}^{16/16'}$ ).

### 6.2.20 Synthese von 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)-( $\beta\text{-}^{13}\text{C}$ )-styrol (**135b**)



Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre ( $^{13}\text{C}$ )-Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**145**) (3,839 mmol; 1,555 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (41,5 mL) suspendiert und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (3,7 mmol; 2,3 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Im Anschluß wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

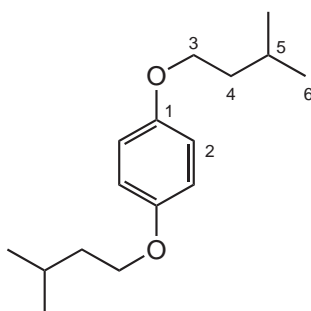
Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und die Lösung des 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)-benzaldehyd (**132b**) (3,071 mmol; 1,500 g in 32,4 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak.

entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/8$ ) durchgeführt. So wird 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)-( $\beta$ - $^{13}\text{C}$ )styrol (**135b**) (2,211 mmol; 1,078 g) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 72% erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 6,98 (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz); 6,91 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 5,74 (ddd, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,1$  Hz,  $^1J_{\text{C,H}} = 155,1$  Hz); 5,27 (ddd, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,1$  Hz,  $^1J_{\text{C,H}} = 160,2$  Hz); 3,87 (d, 2H,  $\text{H}^{9'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,4$  Hz); 3,80 (dd, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,7$  Hz); 1,74 (ttt, 2H,  $\text{H}^{10,10'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,1$  Hz); 1,27-1,63 (m, 16H,  $\text{H}^{11,11',12,12',13,13',15,15'}$ ); 0,88-0,98 (m, 12H,  $\text{H}^{14,14',16,16'}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,3$  ( $\text{C}^2$ ); 151,3 (d,  $\text{C}^5$ ,  $^3J_{\text{C,C}} = 3,9$  Hz); 131,5 (d,  $\text{C}^7$ ,  $^1J_{\text{C,C}} = 69,9$  Hz); 127,8 ( $\text{C}^4$ ); 123,5 ( $\text{C}^6$ ); 114,7 ( $\text{C}^8$ ); 109,7 (d,  $\text{C}^3$ ,  $^3J_{\text{C,C}} = 4,8$  Hz); 85,9 ( $\text{C}^1$ ); 72,3 ( $\text{C}^{9'}$ ); 71,9 ( $\text{C}^9$ ); 39,8 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 39,7 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 30,8 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 30,7 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 29,3 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 29,2 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 24,2 ( $\text{C}^{15/15'}$ ); 24,1 ( $\text{C}^{15/15'}$ ); 23,2 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 23,1 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 14,3 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 11,4 ( $\text{C}^{16/16'}$ ); 11,3 ( $\text{C}^{16/16'}$ ).

### 6.2.21 Synthese von 1,4-Di(3'-methylbutoxy)benzol (**128d**)



Unter Schutzgas wird Hydrochinon (**127**) (125,0 mmol; 13,76 g) auf Kaliumhydroxidpulver (1000 mmol; 56,11 g) vorgelegt und entgast<sup>3</sup>. Daraufhin werden die Feststoffe in Dimethylsulfoxid (300 mL) gelöst bzw. suspendiert. Nun wird das

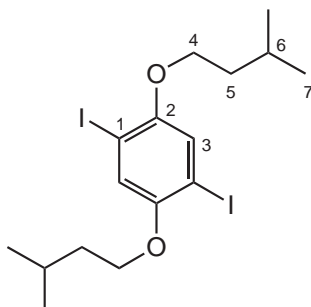
<sup>3</sup>Die Reihenfolge muß eingehalten werden: Kaliumhydroxid bildet anderenfalls aufgrund der schlechteren Löslichkeit in DMSO eine feste Schutzschicht über dem Hydrochinon und verhindert so die Deprotonierung.

3-Methylbutylbromid (500,0 mmol; 75,53 g) innerhalb von 45 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft, wobei eine leichte Wärmeentwicklung zu beobachten ist. Dann wird für weitere 17,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zwecks Reaktionsabbruch wird die Reaktionsmischung auf Eiswasser (1,0 L) gegeben, wodurch sich Kristallplättchen abscheiden. Daraufhin wird mit Hexan (3×300 mL) extrahiert, wodurch der Niederschlag wieder in Lösung geht. Im Anschluß werden die vereinigten, organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation in Ethanol. Abschließend wird das Kristallisat noch mit gekühltem Ethanol gewaschen um DMSO-Rückstände zu vermeiden. Auf diese Weise wird 1,4-Di(3'-methylbutoxy)benzol (**128d**) (104,76 mol; 26,231 g) als weißer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 84% isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6,38 (s, 4H, H<sup>2</sup>); 3,94 (t, 4H, H<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 1,84 (t/sp, 2H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 1,66 (dt, 4H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 0,97 (d, 12H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 153,4 (C<sup>1</sup>); 115,6 (C<sup>2</sup>); 67,2 (C<sup>3</sup>); 38,3 (C<sup>4</sup>); 25,2 (C<sup>5</sup>); 22,8 (C<sup>6</sup>).

### 6.2.22 Synthese von 1,4-Diiod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130d**)



Unter Schutzgas werden 1,4-Di(3'-methylbutoxy)benzol (**128d**) (104,57 mmol; 26,182 g), Iod (119,8 mmol; 30,41 g) und Kaliumiodat (47,52 mmol; 10,17 g) in Essigsäure (540 mL), konz. Schwefelsäure (14 mL), Wasser (54 mL) und Heptan (100 mL) gelöst bzw. suspendiert. Im Anschluß wird die Reaktionsmischung für zwei Tage unter Rückfluß gerührt. Dann wird zwecks Reaktionsabbruch gesättigte Natriumhydrogensulfit-Lösung bis zur Entfärbung zugegeben. Schließlich wird auf Eiswasser (1,5 L) gegossen und mit Hexan (700 mL + 2×600 mL) extrahiert. Nachfolgend werden die vereinigten, organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation.

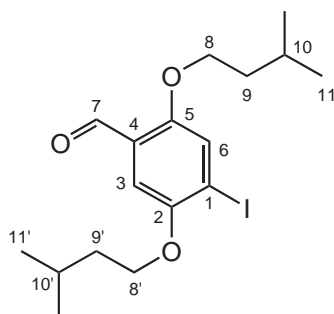
on in Ethanol. Abschließend wird 1,4-Diod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130d**) (74,503 mmol; 37,413 g) als weißer, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 71% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,18 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,96 (t, 4H, H<sup>4</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 1,91 (t/sp, 2H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 1,70 (dt, 4H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 0,97 (d, 12H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153,1 (C<sup>2</sup>); 122,9 (C<sup>3</sup>); 86,4 (C<sup>1</sup>); 69,0 (C<sup>4</sup>); 38,1 (C<sup>5</sup>); 25,3 (C<sup>6</sup>); 22,7 (C<sup>7</sup>).

**EI-MS:**  $m/z$  = 502(M<sup>+</sup>); 432; 362.

### 6.2.23 Synthese von 4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzaldehyd (**132d**)

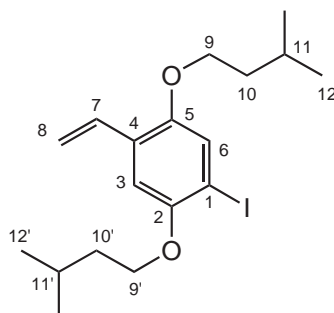


Unter Schutzgasatmosphäre wird 1,4-Diod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130d**) (20,01 mmol; 10,05 g) in entgastem, trockenem Et<sub>2</sub>O (400 mL) gelöst und auf -40 °C gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (20,0 mmol; 12,5 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von -40 °C auf -30 °C erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf -40 °C gekühlt und entgastes, trockenes DMF (26 mmol; 1,9 g; 2,0 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Kühlung beendet und für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (400 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wässrige Anteil mit Et<sub>2</sub>O (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 5/1$ ;  $R_f = 0,57$ ). Derart wird 4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzaldehyd (**132d**) (16,9 mmol; 6,82 g) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 84% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 10,41 (s, 1H, H<sup>7</sup>); 7,46 (s, 1H, H<sup>6</sup>); 7,19 (s, 1H, H<sup>3</sup>); 4,05 (t, 2H, H<sup>8'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 4,02 (t, 2H, H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 1,90 (t/sp, 1H, H<sup>10</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 1,84 (t/sp, 1H, H<sup>10'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 1,71 (m, 4H, H<sup>9,9'</sup>); 0,97 (d, 6H, H<sup>11/11'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 0,97 (d, 6H, H<sup>11/11'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 189,4 (C<sup>7</sup>); 155,9 (C<sup>2</sup>); 152,4 (C<sup>5</sup>); 125,3 (C<sup>4</sup>); 124,7 (C<sup>6</sup>); 109,0 (C<sup>3</sup>); 96,9 (C<sup>1</sup>); 68,5 (C<sup>8</sup>); 68,0 (C<sup>8'</sup>); 38,0 (C<sup>9/9'</sup>); 37,9 (C<sup>9/9'</sup>); 25,3 (C<sup>10,10'</sup>); 22,7 (C<sup>11/11'</sup>); 22,6 (C<sup>11/11'</sup>).

### 6.2.24 Synthese von 4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)styrol (134d)



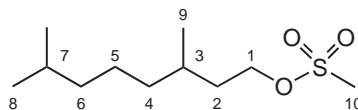
Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgas Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (8,147 mmol; 3,293 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (80 mL) suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (7,9 mmol; 5,0 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Anschließend wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf -60 °C gekühlt und die Lösung des 4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)-benzaldehyd (**132d**) (6,518 mmol; 2,635 g in 55 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/2$ ;  $R_f = 0,68$ ) durchgeführt. So wird 4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)styrol (**134d**) (4,951 mmol; 1,992 g) als leicht gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 76% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 6,97 (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz); 6,93 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 5,74 (dd, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz); 5,27 (dd, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz); 4,01 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 3,94 (t, 2H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 1,93 (t/sp, 1H,  $\text{H}^{11'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 1,84 (t/sp, 1H,  $\text{H}^{11}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 1,72 (dt, 2H,  $\text{H}^{10'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 1,68 (dt, 2H,  $\text{H}^{10}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 0,99 (d, 6H,  $\text{H}^{12'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 0,97 (d, 6H,  $\text{H}^{12}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,3$  ( $\text{C}^2$ ); 151,3 ( $\text{C}^5$ ); 131,5 ( $\text{C}^7$ ); 127,9 ( $\text{C}^4$ ); 123,6 ( $\text{C}^6$ ); 114,9 ( $\text{C}^8$ ); 110,3 ( $\text{C}^3$ ); 86,2 ( $\text{C}^1$ ); 68,8 ( $\text{C}^{9'}$ ); 68,0 ( $\text{C}^9$ ); 38,3 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 38,2 ( $\text{C}^{10/10'}$ ); 25,3 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 25,2 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{12/12'}$ ).

## 6.2.25 Synthese von 3,7-Dimethyloctylmethansulfonat (**140**)



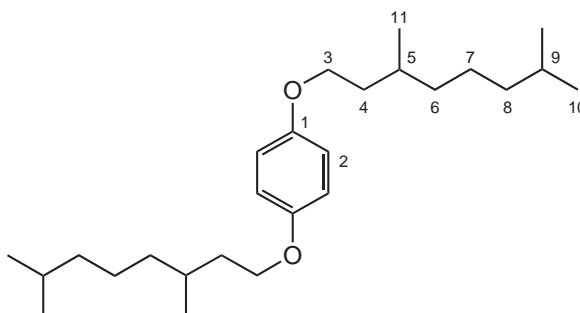
Zur Synthese von 3,7-Dimethyloctylmesylat (**140**) wird unter Schutzgasatmosphäre 3,7-Dimethyloctanol (**139**) (1,08 mol; 171 g; 206 mL) in trockenem, entgastem Triethylamin (3,22 mol; 326 g; 453 mL) und Dichlormethan (550 mL) gelöst. Die Lösung wird erneut entgast und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Zur Lösung des Alkohols wird Methansulfonsäurechlorid (1,29 mol; 148 g; 100 mL) unter Rühren langsam zugetropft (1 h) und dann für eine Stunde unter Kühlung weitergerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Solvolyse mit Eiswasser (500 mL) abgebrochen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Ethylacetat ( $3 \times 250$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Grobvakuum von Lösungsmitteln und Triethylamin befreit. Vom so erhaltenen Rohprodukt wird nochmals im Feinvakuum unverbrauchtes 3,7-Dimethyloctanol abdestilliert. Das im Destillationsrückstand verbleibende, ölige 3,7-Dimethyloctylmethansulfonat (**140**) (851,29 mmol; 201,22 g) wird in einer Ausbeute von 79% erhalten. Es wird ohne weitere Aufreinigung zur Synthese eingesetzt.



**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4,18\text{--}4,32$  (m, 2H,  $\text{H}^1$ ); 2,99 (s, 3H,  $\text{H}^{10}$ ); 1,70–1,86 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ); 1,41–1,67 (m, 3H,  $\text{H}^{2,3,7}$ ); 1,20–1,38 (m, 3H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 1,03–1,20 (m, 3H,  $\text{H}^{4,6}$ ); 0,91 (t, 3H,  $\text{H}^9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,4$  Hz); 0,86 (t, 6H,  $\text{H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 68,7$  ( $\text{C}^1$ ); 39,3 ( $\text{C}^6$ ); 37,5 ( $\text{C}^{10}$ ); 37,1 ( $\text{C}^4$ ); 36,2 ( $\text{C}^2$ ); 29,5 ( $\text{C}^3$ ); 28,0 ( $\text{C}^7$ ); 24,6 ( $\text{C}^5$ ); 22,8 ( $\text{C}^8$ ); 22,7 ( $\text{C}^8$ ); 19,4 ( $\text{C}^9$ ).

### 6.2.26 Synthese von 1,4-Di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (128c)

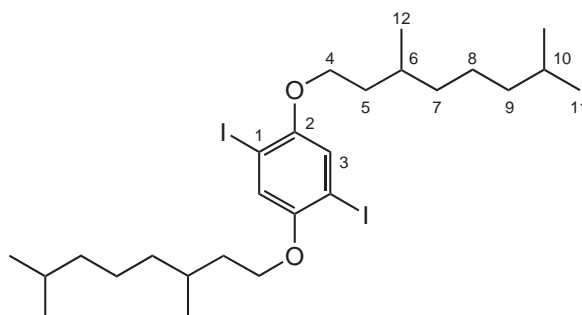


Unter Schutzgas wird Hydrochinon (**127**) (33,85 mmol; 3,727 g) auf Kaliumhydroxid (270,8 mmol; 15,19 g) vorgelegt und entgast. Im nächsten Schritt wird entgastes, trockenes Dimethylsulfoxid (85 mL) hinzugegeben und für 85 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird 3,7-Dimethyloctylmethansulfonat (**140**) (135,4 mmol; 32,00 g) innerhalb von 45 Minuten langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird für 21 Stunden erneut bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktionsmischung auf Wasser (600 mL) gegossen. Die Phasen werden getrennt und der wässrige Anteil wird mit Hexan (3×300 mL) extrahiert. Nachfolgend werden die vereinigten, organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohgemisch wird zunächst im Feinvakuum destilliert um verbliebenes DMSO und Dimethyloctanol abzutrennen. Im weiteren wird der Destillationsrückstand für eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 8/1$ ;  $R_f = 0,77$  in Toluol/Hexan ( $V/V = 4/1$ )) verwendet. Derart wird 1,4-Di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (**128c**) (30,718 mmol; 12,000 g) als klares Öl in einer Ausbeute von 91% erhalten. Das Produkt kann trotz geringer Verunreinigungen mit Bis(3,7-dimethyloctyl)ether für weitere Synthesen eingesetzt werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,83 (s, 4H, H<sup>2</sup>); 3,95 (m, 4H, H<sup>3</sup>); 1,77 - 1,86 (m, 2H, H<sup>4</sup>); 1,62 - 1,73 (m, 2H, H<sup>5</sup>); 1,49 - 1,62 (m, 4H, H<sup>4,9</sup>); 1,23 - 1,43 (m, 6H, H<sup>6,7</sup>); 1,11 - 1,23 (m, 6H, H<sup>6,8</sup>); 0,95 (d, 6H, H<sup>11</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 0,89 (d, 12H, H<sup>10</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153,4 (C<sup>1</sup>); 115,6 (C<sup>2</sup>); 67,1 (C<sup>3</sup>); 39,4 (C<sup>8</sup>); 37,5 (C<sup>6</sup>); 36,5 (C<sup>4</sup>); 30,0 (C<sup>5</sup>); 28,1 (C<sup>9</sup>); 24,8 (C<sup>7</sup>); 22,9 (C<sup>10</sup>); 22,8 (C<sup>10</sup>); 19,8 (C<sup>11</sup>).

### 6.2.27 Synthese von 1,4-Diiod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (**130c**)



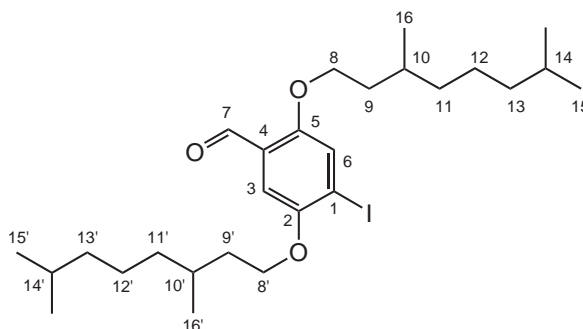
Unter Schutzgasatmosphäre werden 1,4-Di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (**128c**) (11,74 mmol; 4,586 g), Iod (12,91 mmol; 3,277 g) und Kaliumiodat (4,66 mmol; 997 mg) in Essigsäure (60 mL), konz. Schwefelsäure (1,6 mL), Wasser (6 mL) und Heptan (12 mL) gelöst bzw. suspendiert. Im Anschluß wird die Reaktionsmischung für drei Tage unter Rückfluß gerührt. Dann wird zwecks Reaktionsabbruch mit Wasser (300 mL) verdünnt, gesättigte Natriumhydrogensulfit-Lösung bis zur Entfärbung zugegeben und mit Hexan (3×100 mL) extrahiert. Nachfolgend werden die vereinigten, organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Auftrennung des Produktgemischs erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan (V/V = 1/6, *R<sub>f</sub>* = 0,65). Auf diese Weise wird 1,4-Diiod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (**130c**) (5,530 mmol; 3,553 g) als klares Öl in einer Ausbeute von 47% isoliert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,18 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,96 (m, 4H, H<sup>4</sup>); 1,81 - 1,90 (m, 2H, H<sup>5</sup>); 1,70 - 1,80 (m, 2H, H<sup>6</sup>); 1,49 - 1,64 (m, 4H, H<sup>5,10</sup>); 1,25 - 1,40 (m, 6H, H<sup>7,8</sup>); 1,13 - 1,23 (m, 6H, H<sup>7,9</sup>); 0,95 (d, 6H, H<sup>12</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 0,88 (d, 12H, H<sup>11</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153,1$  ( $\text{C}^2$ ); 122,9 ( $\text{C}^3$ ); 86,4 ( $\text{C}^1$ ); 68,9 ( $\text{C}^4$ ); 39,4 ( $\text{C}^9$ ); 37,4 ( $\text{C}^7$ ); 36,3 ( $\text{C}^5$ ); 29,9 ( $\text{C}^6$ ); 28,1 ( $\text{C}^{10}$ ); 24,9 ( $\text{C}^8$ ); 22,9 ( $\text{C}^{11}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{11}$ ); 19,9 ( $\text{C}^{12}$ ).

**EI-MS:**  $m/z = 642(\text{M}^+)$ ; 502; 362.

## 6.2.28 Synthese von 4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzaldehyd (**132c**)

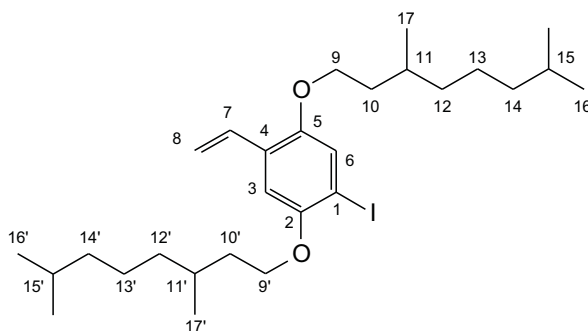


Unter Schutzgasatmosphäre wird 1,4-Diiod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzol (**130c**) (11,83 mmol; 7,603 g) in entgastem, trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (150 mL) gelöst und auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird langsam unter Kühlung und Rühren Butyllithium-Lösung (12 mmol; 7,4 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung langsam von  $-40^\circ\text{C}$  auf  $-30^\circ\text{C}$  erwärmt um dann die Kühlung zu beenden. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird wieder auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt und entgastes, trockenes DMF (15,4 mmol; 1,12 g; 1,20 mL) hinzugegeben. Daraufhin wird die Kühlung beendet und für 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (40 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen. Nach der Trennung der Phasen, wird der wässrige Anteil mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/1$ ;  $R_f = 0,75$ ). Derart wird 4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzaldehyd (**132c**) (9,240 mmol; 5,032 g) als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 78% isoliert.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,41$  (s, 1H,  $\text{H}^7$ ); 7,46 (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 7,19 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 4,05 (m, 4H,  $\text{H}^{8,8'}$ ); 1,82 - 1,91 (m, 2H,  $\text{H}^{9/9'}$ ); 1,65 - 1,79 (m, 2H,  $\text{H}^{10,10'}$ ); 1,57 - 1,65 (m, 2H,  $\text{H}^{9/9'}$ ); 1,47 - 1,57 (m, 2H,  $\text{H}^{14,14'}$ ); 1,23 - 1,41 (m, 6H,  $\text{H}^{11/11',12,12'}$ ); 1,10 - 1,23 (m, 6H,  $\text{H}^{11/11',13,13'}$ ); 0,95 (d, 3H,  $\text{H}^{16/16'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6 \text{ Hz}$ ); 0,94 (d, 3H,  $\text{H}^{16/16'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,7 \text{ Hz}$ ); 0,87 (d, 6H,  $\text{H}^{15/15'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6 \text{ Hz}$ ); 0,86 (d, 6H,  $\text{H}^{15/15'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6 \text{ Hz}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 189,3$  ( $\text{C}^7$ );  $155,9$  ( $\text{C}^2$ );  $152,4$  ( $\text{C}^5$ );  $125,3$  ( $\text{C}^4$ );  $124,7$  ( $\text{C}^6$ );  $109,0$  ( $\text{C}^3$ );  $96,8$  ( $\text{C}^1$ );  $68,4$  ( $\text{C}^{8/8'}$ );  $68,0$  ( $\text{C}^{8/8'}$ );  $39,3$  ( $\text{C}^{13,13'}$ );  $37,4$  ( $\text{C}^{11,11'}$ );  $36,2$  ( $\text{C}^{9/9'}$ );  $36,1$  ( $\text{C}^{9/9'}$ );  $30,0$  ( $\text{C}^{10/10'}$ );  $29,9$  ( $\text{C}^{10/10'}$ );  $28,1$  ( $\text{C}^{14,14'}$ );  $24,8$  ( $\text{C}^{12,12'}$ );  $22,8$  (d,  $\text{C}^{15/15'}$ ,  $J = 3,9$  Hz);  $22,7$  (d,  $\text{C}^{15/15'}$ ,  $J = 3,3$  Hz);  $19,8$  ( $\text{C}^{16/16'}$ );  $19,7$  ( $\text{C}^{16/16'}$ ).

### 6.2.29 Synthese von 4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)styrol (**134c**)



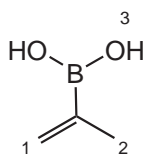
Im ersten Reaktionsschritt wird das Phosphorylid dargestellt: Hierzu wird unter Schutzgas Methyl-triphenylphosphoniumiodid (**144**) (10,54 mmol; 4,259 g) vorgelegt, entgast und schließlich in entgastem, trockenem THF (220 mL) suspendiert und auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann erfolgt unter Rühren das langsame Zutropfen der Butyllithium-Lösung (10,2 mmol; 6,40 mL;  $c = 1,6$  mol  $\text{L}^{-1}$  in Hexan), wodurch eine intensive Gelborangefärbung hervorgerufen wird. Im weiteren wird für fünf Minuten gekühlt und gerührt. Anschließend wird die Kühlung beendet und nach dem Erreichen der Raumtemperatur noch 15 Minuten nachgerührt.

Als nächster Reaktionsschritt folgt die WITTIG-Reaktion: Die Phosphorylid-Lösung wird erneut auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt und die Lösung des 4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)benzaldehyd (**132c**) (8,429 mmol; 4,590 g in 110 mL THF) zugegeben. Für weitere 15 Minuten wird gekühlt, um dann die Kühlung zu beenden. Im Anschluß wird noch 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zur Isolierung des Produkts wird eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan ( $V/V = 1/7$ ;  $R_f = 0,60$ ) durchgeführt. So wird 4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)styrol (**134c**) (5,583 mmol; 3,029 g) als leicht gelbliches Öl in einer Ausbeute von 66% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,26$  (s, 1H,  $\text{H}^6$ ); 6,97 (dd, 1H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz); 6,93 (s, 1H,  $\text{H}^3$ ); 5,74 (dd, 1H,  $Z\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,8$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz); 5,27 (dd, 1H,  $E\text{-H}^8$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 11,2$  Hz,  $^2J_{\text{H,H}} = 1,3$  Hz); 4,01 (m, 2H,  $\text{H}^9$ ); 3,94 (m, 2H,  $\text{H}^9$ ); 1,80 - 1,92 (m, 2H,  $\text{H}^{10/10'}$ ); 1,72 - 1,80 (m, 1H,  $\text{H}^{11/11'}$ ); 1,65 - 1,72 (m, 1H,  $\text{H}^{11/11'}$ ); 1,57 - 1,65 (m, 2H,  $\text{H}^{10/10'}$ ); 1,48 - 1,57 (m, 2H,  $\text{H}^{15,15'}$ ); 1,23 - 1,41 (m, 6H,  $\text{H}^{12/12',13,13'}$ ); 1,11 - 1,23 (m, 6H,  $\text{H}^{12/12',14,14'}$ ); 0,96 (d, 3H,  $\text{H}^{17,17'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,7$  Hz); 0,94 (d, 3H,  $\text{H}^{17,17'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz); 0,88 (d, 12H,  $\text{H}^{16,16'}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 152,3$  ( $\text{C}^2$ ); 151,3 ( $\text{C}^5$ ); 131,5 ( $\text{C}^7$ ); 127,9 ( $\text{C}^4$ ); 123,6 ( $\text{C}^6$ ); 114,8 ( $\text{C}^8$ ); 110,3 ( $\text{C}^3$ ); 86,2 ( $\text{C}^1$ ); 68,7 ( $\text{C}^{9'}$ ); 67,9 ( $\text{C}^9$ ); 39,4 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 39,3 ( $\text{C}^{14/14'}$ ); 37,5 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 37,4 ( $\text{C}^{12/12'}$ ); 36,4 ( $\text{C}^{10,10'}$ ); 30,0 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 29,9 ( $\text{C}^{11/11'}$ ); 28,1 ( $\text{C}^{15,15'}$ ); 24,9 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 24,8 ( $\text{C}^{13/13'}$ ); 22,9 ( $\text{C}^{16/16'}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{16/16'}$ ); 19,9 ( $\text{C}^{17/17'}$ ); 19,8 ( $\text{C}^{17/17'}$ ).

### 6.2.30 Synthese von 2-Propenylboronsäure (163)

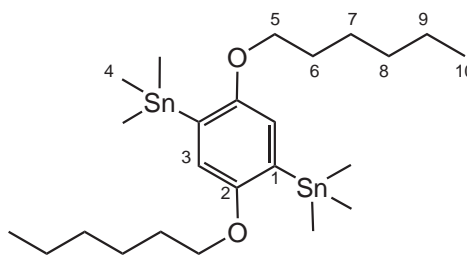


**Grignard-Reaktion** Unter Schutzgas werden Magnesiumspäne (25,9 mmol; 0,630 g) in entgastem, trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) vorgelegt. Dann wird 2-Brompropen (**160**) (24,1 mmol; 2,91 g; 2,10 mL) langsam zur Suspension zudosiert. Da der Reaktionsstart ausbleibt wird das Magnesium mit etwas Iod angeätzt, woraufhin die Reaktion startet und eine leichte Trübung eintritt. Zunächst wird drei Minuten erwärmt, woraufhin die Wärmeentwicklung der Reaktion ausreichend ist um den  $\text{Et}_2\text{O}$  selbständig am Sieden zu halten. Nach Abklingen der Reaktion wird nochmals 27 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Im Anschluß wird der Gehalt an Grignard-Reagenz durch Rücktitration bestimmt: Die Reaktionslösung (1 mL) wird mit Salzsäure (10 mL;  $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) umgesetzt und mit Natronlauge ( $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) gegen Phenolphthalein ( $w = 0,001$  in Ethanol) zurücktitriert. Die Ausbeute an 2-Propenylmagnesiumbromid beträgt 50% (entsprechend  $c = 0,235 \text{ mol L}^{-1}$ ).

**Substitution** Unter Schutzgasatmosphäre wird Trimethylborat (60 mmol; 6,2 g; 6,8 mL) durch Einfrieren entgast und in entgastem, trockenem THF (20 mL) gelöst. Im nächsten Schritt wird unter Rühren bei Raumtemperatur 2-Propenylmagnesiumbromid (0,02 mol; 39,8 mL,  $c = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  in THF) über 50 Minuten hinzuge tropft, wobei sukzessiv ein weißer Niederschlag ausfällt. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 20 Stunden gerührt. Dann wird zur Hydrolyse Salzsäure (50 mL;  $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) zugesetzt und weitere 15 Minuten gerührt, so daß der Niederschlag in Lösung geht. Die Lösung wird daraufhin mit entgastem  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 40 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Extraktphasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. abkondensiert. So wird die weiße 2-Propenylboronsäure (**163**) (20,29 mmol; 1,743 g) in einer Ausbeute von 34% mit geringen Anteilen an Nebenprodukt und gebundenem Wasser isoliert. Sie wird ohne weitere Reinigung zur Synthese verwendet.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, DMSO):  $\delta = 4,50\text{--}7,00$  (s/br,  $\text{H}^3$ ); 5,59 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ); 5,44 (m, 1H,  $\text{H}^1$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ ); 1,72 (s, 3H,  $\text{H}^2$ ).

### 6.2.31 Synthese von 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzol (**159**)

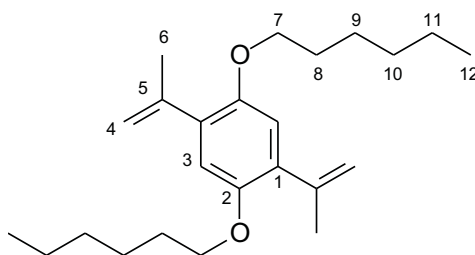


Zur Synthese des 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzols (**159**) werden 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) ( $306 \mu\text{mol}$ ; 162 mg), Hexamethyldistannan ( $1,50 \text{ mmol}$ ; 0,490 g) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) ( $12 \mu\text{mol}$ ; 14 mg) in trockenem, entgastem 1,4-Dioxan (3,9 mL) gelöst. Nach dem Entgasen der Reaktionslösung wird unter Rühren für 16 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgt der Reaktionsabbruch durch Zugabe von Ammoniumchlorid-Lösung (10 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL). Daraufhin werden die Phasen getrennt und der wäßrige Anteil wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 25 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Dannach wird das Rohprodukt zur Reinigung in Ethanol umkristallisiert. Auf diese Weise wird 1,4-Bis(trimethylstannyl)-2,5-dihexoxybenzol (**159**) ( $199 \mu\text{mol}$ ; 120 mg) in Form weißer, feiner Kristallnadeln mit einer Ausbeute von 65% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,85$  (s, 2H,  $\text{H}^3$ ,  $^3J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 53,7$  Hz,  $^3J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 51,3$  Hz,  $^4J_{\text{H},^{117/119}\text{Sn}} = 22,1$  Hz); 3,91 (t, 4H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 6,5$  Hz); 1,75 (m, 4H,  $\text{H}^6$ ); 1,42 - 1,51 (m, 4H,  $\text{H}^7$ ); 1,30 - 1,40 (m, 8H,  $\text{H}^{8,9}$ ); 0,92 (m, 6H,  $\text{H}^{10}$ ); 0,27 (s, 18H,  $\text{H}^4$ ,  $^2J_{\text{H},^{119}\text{Sn}} = 56,2$  Hz,  $^2J_{\text{H},^{117}\text{Sn}} = 53,6$  Hz).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157,8$  ( $\text{C}^2$ ,  $J_{\text{C},^{119}\text{Sn}} = 53,3$  Hz); 131,9 ( $\text{C}^1$ ); 117,3 ( $\text{C}^3$ ,  $J_{\text{C},^{119}\text{Sn}} = 29,4$  Hz); 68,4 ( $\text{C}^5$ ); 31,8 ( $\text{C}^8$ ); 29,8 ( $\text{C}^6$ ); 26,0 ( $\text{C}^7$ ); 22,8 ( $\text{C}^9$ ); 14,2 ( $\text{C}^{10}$ ); -8,8 ( $\text{C}^4$ ,  $J_{\text{C},^{119}\text{Sn}} = 359,1$  Hz,  $J_{\text{C},^{117}\text{Sn}} = 343,0$  Hz).

### 6.2.32 Synthese von 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**)

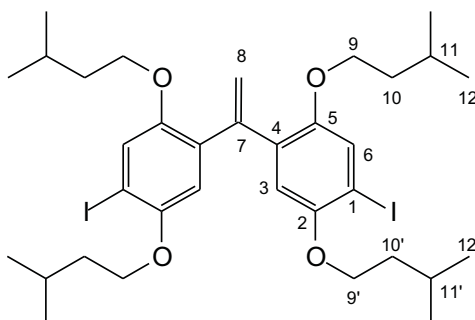


Unter Schutzgas werden 2-Propenylboronsäurepinakolester (**162**) (5,6 mmol; 0,93 g; 1,1 mL;  $w = 0,95$ ), 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) (2,290 mmol; 1,214 g) und Kaliumphosphat (22,00 mmol; 4,670 g) in entgastem, trockenem THF (5 mL) gelöst bzw. suspendiert. Im Anschluß wird die Reaktionsmischung entgast. Nun werden  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (92  $\mu\text{mol}$ ; 53 mg),  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (0,18 mmol; 53 mg) und entgastes Wasser (2,5 mL) hinzugegeben. Anschließend wird für zwei Tage unter Rückfluß erwärmt, wobei eine sofort einsetzende Schwarzfärbung zu beobachten ist. Zwecks Aufarbeitung wird Natronlauge (10 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) zugesetzt und 30 Minuten gerührt, um anschließend die Phasen zu trennen. Die wäßrige Phase wird nochmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3  $\times$  30 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Zur Reinigung wird eine Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Hexan durchgeführt ( $p = 0,04$  bar). Abschließend wird 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) (1,86 mmol; 0,667 g) als weißgelber Feststoff in einer Ausbeute von 81% isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6,74$  (s, 2H,  $\text{H}^3$ ); 5,11 (m, 4H,  $\text{H}^4$ ); 3,93 (t, 4H,  $\text{H}^7$ ,  $^3J_{\text{H},\text{H}}(E) = 6,5$  Hz); 2,14 (s, 6H,  $\text{H}^6$ ); 1,77 (m, 4H,  $\text{H}^8$ ); 1,42 - 1,51 (m, 4H,  $\text{H}^9$ ); 1,29 - 1,40 (m, 8H,  $\text{H}^{10,11}$ ); 0,91 (m, 6H,  $\text{H}^{12}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150,1$  ( $\text{C}^2$ );  $144,4$  ( $\text{C}^5$ );  $132,5$  ( $\text{C}^1$ );  $115,1$  ( $\text{C}^4$ );  $114,5$  ( $\text{C}^3$ );  $69,5$  ( $\text{C}^7$ );  $31,7$  ( $\text{C}^{10}$ );  $29,6$  ( $\text{C}^8$ );  $26,0$  ( $\text{C}^9$ );  $23,4$  ( $\text{C}^6$ );  $22,8$  ( $\text{C}^{11}$ );  $14,2$  ( $\text{C}^{12}$ ).

### 6.2.33 Synthese von 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (173)



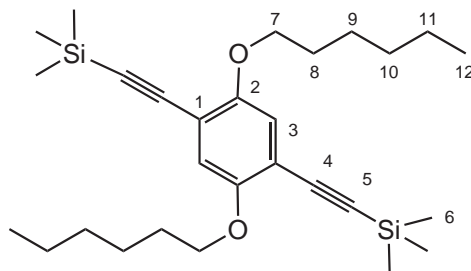
Unter Schutzgasatmosphäre wird 1,4-Diiod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130d**) (5,974 mmol; 3,000 g) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (50 mL) gelöst. Nach dem Entgasen der Lösung durch Einfrieren wird auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Nun wird innerhalb von 15 Minuten Butyllithium-Lösung (5,97 mmol; 3,73 mL;  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$ ) unter Rühren langsam hinzugeotropft. Nach der Zugabe erfolgt eine Erwärmung der Reaktionslösung zunächst auf  $-30^\circ\text{C}$  woraufhin die Kühlung beendet wird. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hat, wird erneut auf  $-40^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Dann wird trockenes, entgastes Ethylacetat (3,0 mmol; 0,26 g; 0,29 mL) unter Rühren hinzugegeben und für weitere 15 Minuten bei  $-40^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wird die Kühlung beendet, woraufhin die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht und in den folgenden 16 Stunden gerührt wird. Für den nächsten Reaktionsschritt wird zunächst ein Lösungsmittelwechsel vorgenommen: So wird der  $\text{Et}_2\text{O}$  abkondensiert und durch entgastes, trockenes Toluol (40 mL) ersetzt. Weiterhin wird *p*-Toluolsulfonsäure (5,972 mmol; 1,136 g) zur Toluol-Lösung gegeben. Im folgenden wird für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt, woraufhin eine starke Schaumbildung einsetzt. Währenddessen verschwindet die Gelbfärbung der Reaktionslösung und es bildet sich einer feiner, weißer Niederschlag. Nach Abkühlung wird die Reaktionslösung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) verdünnt, mit Natronlauge ( $2 \times 50 \text{ mL}$ ;  $w = 0,1$ ) extrahiert und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Nun wird die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das ölige Rohprodukt neigt zur Kristallisation. Die Aufreinigung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Eluenten Toluol/Hexan ( $V/V = 1/1$ ;  $R_f = 0,74$ ). Schließlich wird nach Entfernen der Lösungsmittel 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**) (1,008 g; 1,298 mmol) in einer Ausbeute von 43% als weißer Feststoff erhalten.



**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,17 (s, 2H, H<sup>6</sup>); 6,78 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 5,51 (s, 2H, H<sup>8</sup>); 3,97 (t, 4H, H<sup>9'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,6 Hz); 3,68 (t, 4H, H<sup>9</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,2 Hz); 1,92 (t/sp, 2H, H<sup>11'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 1,71 (dt, 4H, H<sup>10'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 1,19-1,30 (m, 6H, H<sup>10,11</sup>); 0,98 (d, 12H, H<sup>12'</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 0,77 (d, 12H, H<sup>12</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,3 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 152,3 (C<sup>2</sup>); 151,2 (C<sup>5</sup>); 145,2 (C<sup>7</sup>); 132,8 (C<sup>4</sup>); 123,0 (C<sup>6</sup>); 119,4 (C<sup>8</sup>); 114,5 (C<sup>3</sup>); 85,2 (C<sup>1</sup>); 68,7 (C<sup>9'</sup>); 67,5 (C<sup>9</sup>); 38,3 (C<sup>10'</sup>); 38,0 (C<sup>10</sup>); 25,2 (C<sup>11'</sup>); 24,5 (C<sup>11</sup>); 22,8 (C<sup>12'</sup>); 22,6 (C<sup>12</sup>).

### 6.2.34 Synthese von 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dihexoxybenzol (167a)



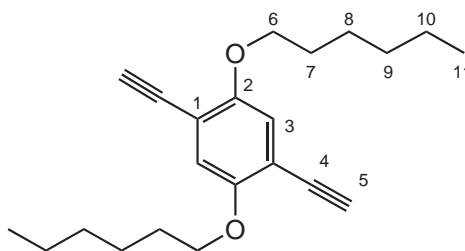
Unter Schutzgasatmosphäre werden zu trockenem, entgastem Diisopropylamin<sup>4</sup> (100 mL) 1,4-Diiod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) (5,658 mmol; 3,000 g), Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid (57 μmol; 40 mg) und Kupfer(I)-iodid (0,12 mmol; 22 mg) gegeben. Im Anschluß wird Trimethylsilylacetylen (12 mmol; 1,2 g; 1,7 mL) unter Rühren in kurzen Intervallen zudosiert, woraufhin sofort ein weißer Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung färbt sich zunehmend bräunlich und nach einer Stunde ist vollständiger Umsatz erreicht. Schließlich wird mit Wasser (100 mL) verdünnt und mit Methylenchlorid (3×150 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan (V/V = 1/1; *R<sub>f</sub>* = 0,68). Letztlich wird 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dihexoxybenzol (**167a**) (5,225 mmol; 2,460 g) in einer Ausbeute von 92% als weißer, kristalliner Feststoff erhalten.

<sup>4</sup>Trockenmittel: Kaliumhydroxid

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,89 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,94 (t, 4H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,3 Hz); 1,78 (m, 4H, H<sup>8</sup>); 1,50 (m, 4H, H<sup>9</sup>); 1,29 - 1,38 (m, 8H, H<sup>10,11</sup>); 0,91 (m, 6H, H<sup>12</sup>); 0,25 (s, 18H, H<sup>6</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154,2 (C<sup>2</sup>); 117,4 (C<sup>3</sup>); 114,1 (C<sup>1</sup>); 101,2 (C<sup>4</sup>); 100,2 (C<sup>5</sup>); 69,6 (C<sup>7</sup>); 31,8 (C<sup>10</sup>); 29,5 (C<sup>8</sup>); 25,8 (C<sup>9</sup>); 22,8 (C<sup>11</sup>); 14,2 (C<sup>12</sup>); 0,1 (C<sup>6</sup>).

### 6.2.35 Synthese von 1,4-Diethinyl-2,5-dihexoxybenzol (**168a**)

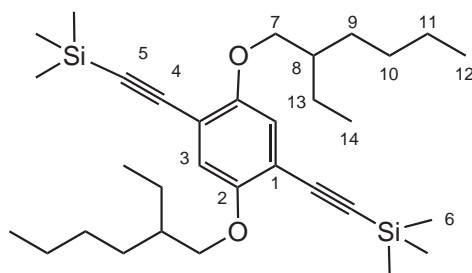


In Tetrahydrofuran (35 mL) wird 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dihexoxybenzol (**167a**) (5,225 mmol; 2,460 g) gelöst und Methanol (17,5 mL) sowie Natronlauge (4 mL;  $c = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ) hinzugegeben. Nach fünf Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet. Hierzu wird mit Wasser (100 mL) verdünnt und mit Et<sub>2</sub>O (3×100 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ohne weitere Aufreinigung wird analysenreines 1,4-Diethinyl-2,5-dihexoxybenzol (**168a**) (5,164 mmol; 1,686 g) in einer Ausbeute von 99% als weißer Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,95 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,97 (t, 4H, H<sup>7</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz); 3,32 (s, 2H, H<sup>5</sup>); 1,79 (m, 4H, H<sup>8</sup>); 1,47 (m, 4H, H<sup>9</sup>); 1,34 (m, 8H, H<sup>10,11</sup>); 0,90 (m, 6H, H<sup>12</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154,1 (C<sup>2</sup>); 117,9 (C<sup>3</sup>); 113,4 (C<sup>1</sup>); 82,5 (C<sup>5</sup>); 79,9 (C<sup>4</sup>); 69,8 (C<sup>7</sup>); 31,7 (C<sup>10</sup>); 29,2 (C<sup>8</sup>); 25,7 (C<sup>9</sup>); 22,7 (C<sup>11</sup>); 14,1 (C<sup>12</sup>).

### 6.2.36 Synthese von 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**167b**)



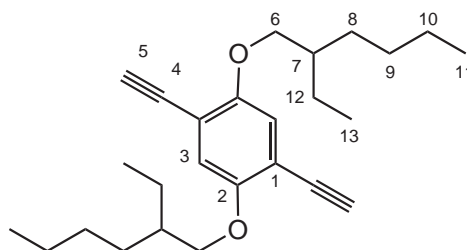
Unter Schutzgas wird in trockenem Diisopropylamin<sup>5</sup> (250 mL) 1,4-Diod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**130b**) (16,40 mmol; 9,618 g) gelöst und die Lösung durch Einfrieren entgast. Weiterhin werden Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-dichlorid (164  $\mu$ mol; 115 mg) und Kupfer(I)-iodid (0,33 mmol; 62 mg) hinzugegeben. Im Anschluß wird Trimethylsilylacetylen (34 mmol; 3,4 g; 4,9 mL) unter Rühren innerhalb von zehn Minuten langsam zudosiert, wobei eine leichte Erwärmung eintritt. Nach einer Stunde ist kompletter Umsatz erreicht. Schließlich wird mit Wasser (700 mL) verdünnt und mit Et<sub>2</sub>O (3×250 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol/Hexan (V/V = 1/12;  $R_f$  = 0,36). Auf diese Weise wird 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**167b**) (13,83 mmol; 7,287 g) in einer Ausbeute von 84% erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6,88 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,83 (m, 4H, H<sup>7</sup>); 1,73 (ttt, 2H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H}$  = 6,1 Hz); 1,51 - 1,62 (m, 2H, H<sup>13</sup>); 1,51 - 1,43 (m, 4H, H<sup>9,13</sup>); 1,36 - 1,43 (m, 2H, H<sup>9</sup>); 1,25 - 1,36 (m, 8H, H<sup>10,11</sup>) 0,94 (t, 6H, H<sup>14</sup>,  $^3J_{H,H}$  = 7,6 Hz); 0,91 (m, 6H, H<sup>12</sup>); 0,25 (s, 18H, H<sup>6</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 154,3 (C<sup>2</sup>); 116,9 (C<sup>3</sup>); 114,0 (C<sup>1</sup>); 101,3 (C<sup>4</sup>); 100,0 (C<sup>5</sup>); 71,9 (C<sup>7</sup>); 39,8 (C<sup>8</sup>); 30,7 (C<sup>9</sup>); 29,3 (C<sup>10</sup>); 24,7 (C<sup>13</sup>); 23,2 (C<sup>11</sup>); 14,3 (C<sup>12</sup>); 11,4 (C<sup>14</sup>); 0,1 (C<sup>6</sup>).

<sup>5</sup>Trockenmittel: Kaliumhydroxid

### 6.2.37 Synthese von 1,4-Diethinyl-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**168b**)



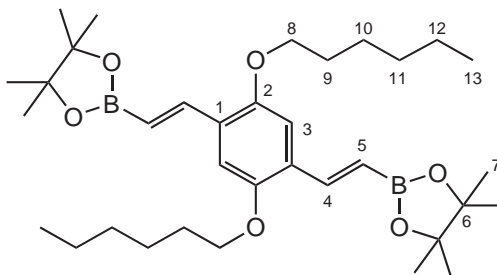
In THF (45 mL) und Methanol (22,5 mL) wird 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**167b**) (13,60 mmol; 7,165 g) gelöst und mit Natronlauge (4,5 mL;  $c = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ) versetzt. Nach fünf Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet. Hierzu wird zunächst die Reaktionslösung eingeeengt, dann mit Wasser (55 mL) verdünnt, um mit Et<sub>2</sub>O (3×55 mL) extrahiert zu werden. Die vereinigten, organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ohne weitere Aufreinigung wird analysenreines 1,4-Diethinyl-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**168b**) (12,48 mmol; 4,774 g) in einer Ausbeute von 92% erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6,95$  (s, 2H, H<sup>3</sup>); 3,85 (d, 4H, H<sup>6</sup>,  $^3J_{H,H} = 6,3 \text{ Hz}$ ); 3,31 (s, 2H, H<sup>5</sup>); 1,75 (ttt, 2H, H<sup>7</sup>,  $^3J_{H,H} = 6,1 \text{ Hz}$ ); 1,27 - 1,58 (m, 16H, H<sup>8,9,10,12</sup>); 0,93 (t, 6H, H<sup>13</sup>,  $^3J_{H,H} = 7,6 \text{ Hz}$ ); 0,91 (m, 6H, H<sup>11</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 154,4$  (C<sup>2</sup>); 117,7 (C<sup>3</sup>); 113,4 (C<sup>1</sup>); 82,4 (C<sup>5</sup>); 79,9 (C<sup>4</sup>); 73,3 (C<sup>6</sup>); 39,5 (C<sup>7</sup>); 30,6 (C<sup>8</sup>); 29,2 (C<sup>9</sup>); 24,1 (C<sup>12</sup>); 23,2 (C<sup>10</sup>); 14,2 (C<sup>11</sup>); 11,3 (C<sup>13</sup>).

### 6.2.38 Synthese von

#### 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-dihexoxybenzol (170a)

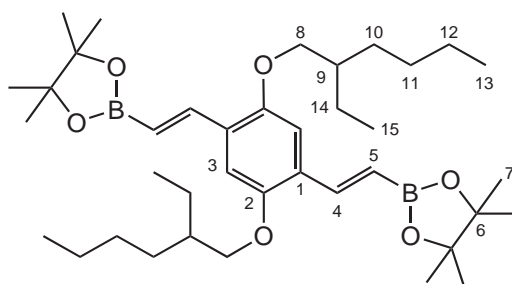


Unter einer Schutzgasatmosphäre wird Zirconocenchlorid-hydrid (SCHWARTZ' Reagenz) (0,927 mmol; 239 mg) in entgastem, trockenem Toluol (28 mL) vorgelegt. Dann wird 1,4-Diethinyl-2,5-dihexoxybenzol (**168a**) (3,063 mmol; 1,000 g) hinzugegeben und in der Wärme gelöst, woraufhin eine Gelbfärbung eintritt. Im Anschluß wird Pinakolboran (**169**) (6,74 mmol; 0,889 g; 1,00 mL;  $w = 0,97$ ) hinzugegeben und die nun rote Lösung durch Einfrieren entgast. Im weiteren wird unter Rühren für 16 Stunden auf Rückfluß erhitzt, um quantitativen Umsatz zu erreichen. Zwecks Aufarbeitung wird zunächst mit Wasser (30 mL) unter Schutzgas (!) und Rühren 30 Minuten hydrolysiert. Im nächsten Schritt werden die Phasen getrennt und die wäßrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, so daß ein wachsartiges, gelbes Rohprodukt erhalten wird. Die Produktisolierung erfolgt mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel ( $p = 0,2$  bar,  $R_f = 0,32$ ). Die Elution kann anhand der Gelbfärbung verfolgt werden. Es wird zunächst eine Vorlauf- und dann eine Hauptschnittfraktion aufgefangen. Im weiteren wird die erste Schnittfraktion, ein oranges, wachsartiges Isomerengemisch verworfen. Dahingegen wird die zweite Schnittfraktion in sehr wenig Methanol umkristallisiert. Dies geschieht durch Lösen des Feststoffes in der Siedehitze und anschließendem Ausfrieren bei -23 °C. Auf diese Weise wird ein gelber, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 20% erhalten, bei dem es sich um den Boronsäurepinakolester **170a** (0,618 mmol; 0,360 g) handelt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7,72$  (d, 2H, H<sup>4</sup>,  $^3J_{H,H}(E) = 18,6$  Hz); 7,06 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 6,16 (d, 2H, H<sup>5</sup>,  $^3J_{H,H}(E) = 18,6$  Hz); 3,95 (t, 4H, H<sup>8</sup>,  $^3J_{H,H} = 6,7$  Hz); 1,80 (m, 4H, H<sup>9</sup>); 1,47 (m, 4H, H<sup>10</sup>); 1,35 (m, 8H, H<sup>11,12</sup>); 1,30 (m, 24H, H<sup>7</sup>); 0,92 (m, 6H, H<sup>13</sup>).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,3$  ( $\text{C}^2$ );  $144,0$  ( $\text{C}^4$ );  $128,4$  ( $\text{C}^1$ );  $117,4$  ( $\text{C}^5$ );  $111,2$  ( $\text{C}^3$ );  $83,4$  ( $\text{C}^6$ );  $69,4$  ( $\text{C}^8$ );  $31,7$  ( $\text{C}^{11}$ );  $29,4$  ( $\text{C}^9$ );  $25,9$  ( $\text{C}^{10}$ );  $25,0$  ( $\text{C}^7$ );  $22,7$  ( $\text{C}^{12}$ );  $14,2$  ( $\text{C}^{13}$ ).

### 6.2.39 Synthese von 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (170b)



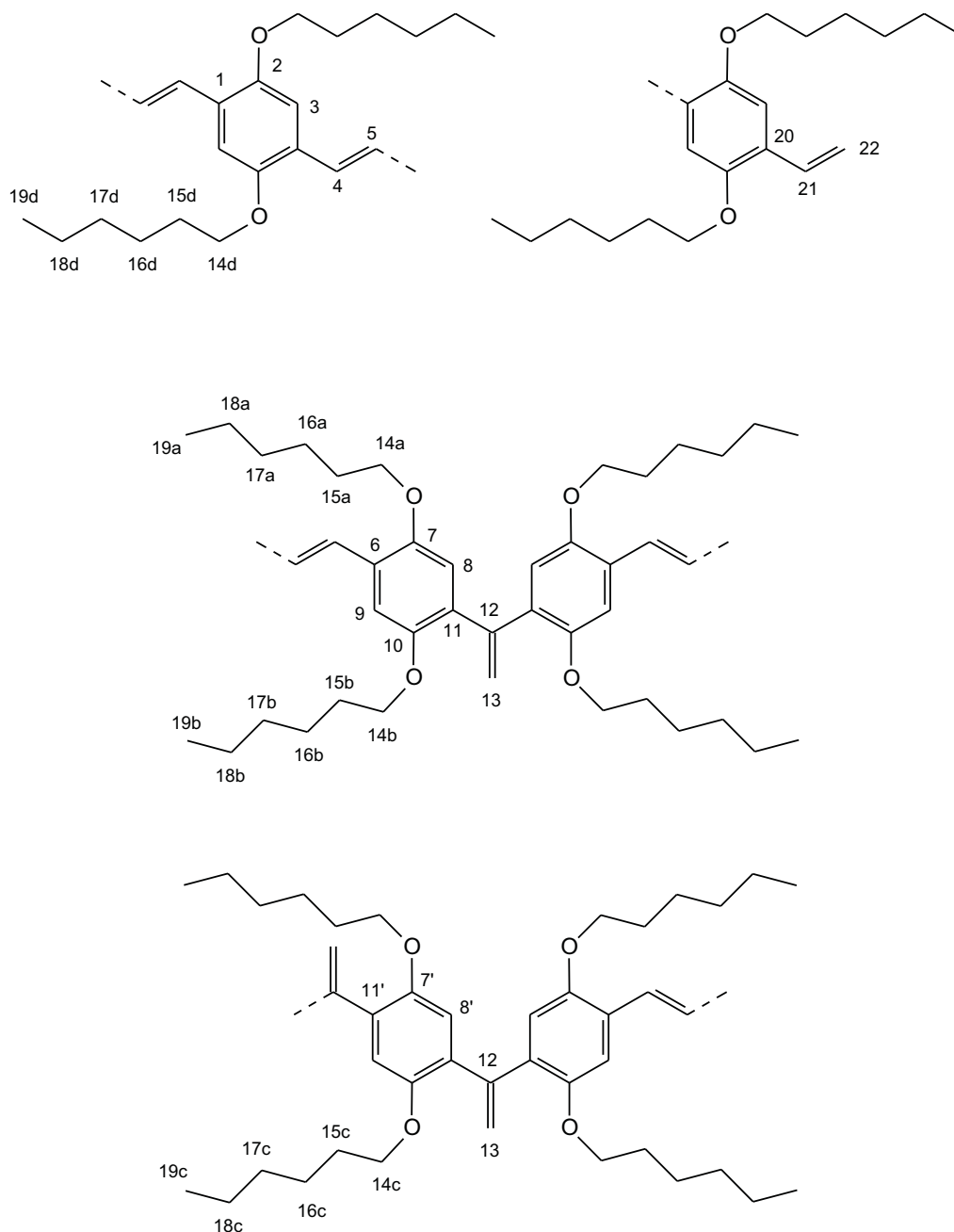
Unter einer Schutzgasatmosphäre wird Zirconocenchlorid-hydrid (SCHWARTZ' Reagenz) (3,2 mmol; 0,830 g) in entgastem, trockenem Toluol (97 mL) vorgelegt. Dann wird 1,4-Diethinyl-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**168b**) (10,25 mmol; 3,921 g) hinzugegeben und in der Wärme gelöst, woraufhin eine Gelbfärbung eintritt. Im Anschluß wird Pinakolboran (**169**) (22,55 mmol; 2,975 g; 3,4 mL;  $w = 0,97$ ) hinzugegeben und die nun rote Lösung durch Einfrieren entgast. Im weiteren wird unter Rühren für 22 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Zwecks Aufarbeitung wird zunächst mit Wasser (100 mL) unter Schutzgas (!) und Rühren 30 Minuten hydrolysiert. Im nächsten Schritt wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (100 mL) verdünnt und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wiederum wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 100$  mL) extrahiert. Schließlich werden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Produktisolierung erfolgt mittels Flash-Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, aktiviert) mit einem Elutionsmittelgradienten: Toluol/Hexan ( $V/V = 20/1$ ); Toluol; Toluol/ $\text{EtOAc}$  ( $V/V = 20/1$ ); Toluol/ $\text{EtOAc}$  ( $V/V = 1/1$ ); Ethylacetat; Methanol. Durch Elution mit Methanol kann der Boronsäurepinakolester (**170b**) (3,082 mmol; 1,968 g) verunreinigt in einer Ausbeute von  $\approx 30\%$  als gelbes Öl isoliert werden. Er wird ohne weitere Aufreinigung zur Synthese eingesetzt.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,75$  (d, 2H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 18,6$  Hz);  $7,08$  (s, 2H,  $\text{H}^3$ );  $6,14$  (d, 2H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 18,6$  Hz);  $3,83$  (m,  $\text{H}^8$ );  $1,08$  -  $1,82$  (m,  $\text{H}^{9,10,11,12}$ );  $0,93$  (m,  $\text{H}^{13,15}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,5$  ( $\text{C}^2$ );  $144,0$  ( $\text{C}^4$ );  $128,5$  ( $\text{C}^1$ );  $117,4$  ( $\text{C}^5$ );  $111,0$  ( $\text{C}^3$ );  $83,3$  ( $\text{C}^6$ );  $72,2$  ( $\text{C}^8$ );  $39,6$  ( $\text{C}^9$ );  $30,9$  ( $\text{C}^{10}$ );  $29,2$  ( $\text{C}^{11}$ );  $24,2$  ( $\text{C}^{14}$ );  $23,2$  ( $\text{C}^{12}$ );  $14,2$  ( $\text{C}^{13}$ );  $11,3$  ( $\text{C}^{15}$ ).

## 6.3 Heck-Polykondensationen

### 6.3.1 Synthese von Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinylen) (149a, PPV(OHex)<sub>2</sub>)



Zunächst werden unter Schutzgasatmosphäre 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) (7,652 mmol; 3,293 g), Pd(dba)<sub>2</sub> (0,191 mmol; 110 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (0,383 mmol; 111 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von



entgastem, trockenem THF (91,8 mL) und entgastem, trockenem Diisopropylamin (18,1 mmol; 1,84 mg; 2,55 mL) gelöst. Im Anschluß wird fünf Tage unter Rühren auf Rückfluß erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (100 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (100 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit 100 mL Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Daraufhin wird aus der Lösung das Polymer mit Hexan gefällt. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugation abgetrennt und mit Hexan gewaschen, bis das Fällungsmittel farblos bleibt. Derart wird das rote, spröde Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinyl) (**149a**,  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ ) (6,107 mmol; 1,847 g) in einer Ausbeute von 80% isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,50$  (m, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 7,18 (s, 1,4H,  $\text{H}^3$ ); 7,11 (s, 0,6H,  $\text{H}^9$ ); 7,06 (m,  $\text{H}^{21}$ ); 6,88 (m, 0,4H,  $\text{H}^8$ ); 6,78 (m, 0,2H,  $\text{H}^{8'}$ ); 5,74 (t,  $Z\text{-H}^{22}$ ,  $^3J_{H,H}(E) = 17,8 \text{ Hz}$ ); 5,59 (m, 0,7H,  $\text{H}^{13}$ ); 5,25 (t,  $E\text{-H}^{22}$ ,  $^3J_{H,H}(Z) = 12,5 \text{ Hz}$ ); 4,07 (m, 2,8H,  $\text{H}^{14d}$ ); 3,98 (m, 1,4H,  $\text{H}^{14a}$ ); 3,81 (m, 1,1H,  $\text{H}^{14b}$ ); 3,71 (m, 0,4H,  $\text{H}^{14c}$ ); 1,88 (m, 4,3H,  $\text{H}^{15ad}$ ); 1,10 - 1,64 (m, 10,1H,  $\text{H}^{15bc, 16abcd, 17abcd, 18abcd}$ ); 0,76 - 0,99 (m, 4,5H,  $\text{H}^{19abcd}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,3$  ( $\text{C}^2$ ); 151,1 ( $\text{C}^{10}$ ); 150,9 ( $\text{C}^7$ ); 150,6 ( $\text{C}^{7'}$ ); 145,3 ( $\text{C}^{12}$ ); 132,7 ( $\text{C}^{11}$ ); 132,2 ( $\text{C}^{21}$ ); 132,0 ( $\text{C}^{11'}$ ); 127,7 ( $\text{C}^1$ ); 127,1 ( $\text{C}^6$ ); 126,5 ( $\text{C}^{20}$ ); 123,5 + 123,1 ( $\text{C}^{4,5}$ ); 118,8 ( $\text{C}^{13}$ ); 115,7 ( $\text{C}^8$ ); 115,4 ( $\text{C}^{8'}$ ); 113,9 ( $\text{C}^{22}$ ); 110,8 ( $\text{C}^{3,9}$ ); 69,7 ( $\text{C}^{14ad}$ ); 69,5 ( $\text{C}^{14bc}$ ); 31,8 ( $\text{C}^{17abcd}$ ); 29,7 ( $\text{C}^{15ad}$ ); 29,6 ( $\text{C}^{15c}$ ); 26,1 ( $\text{C}^{16ad}$ ); 25,9 ( $\text{C}^{16bc}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{18ad}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{18bc}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{19abcd}$ ).

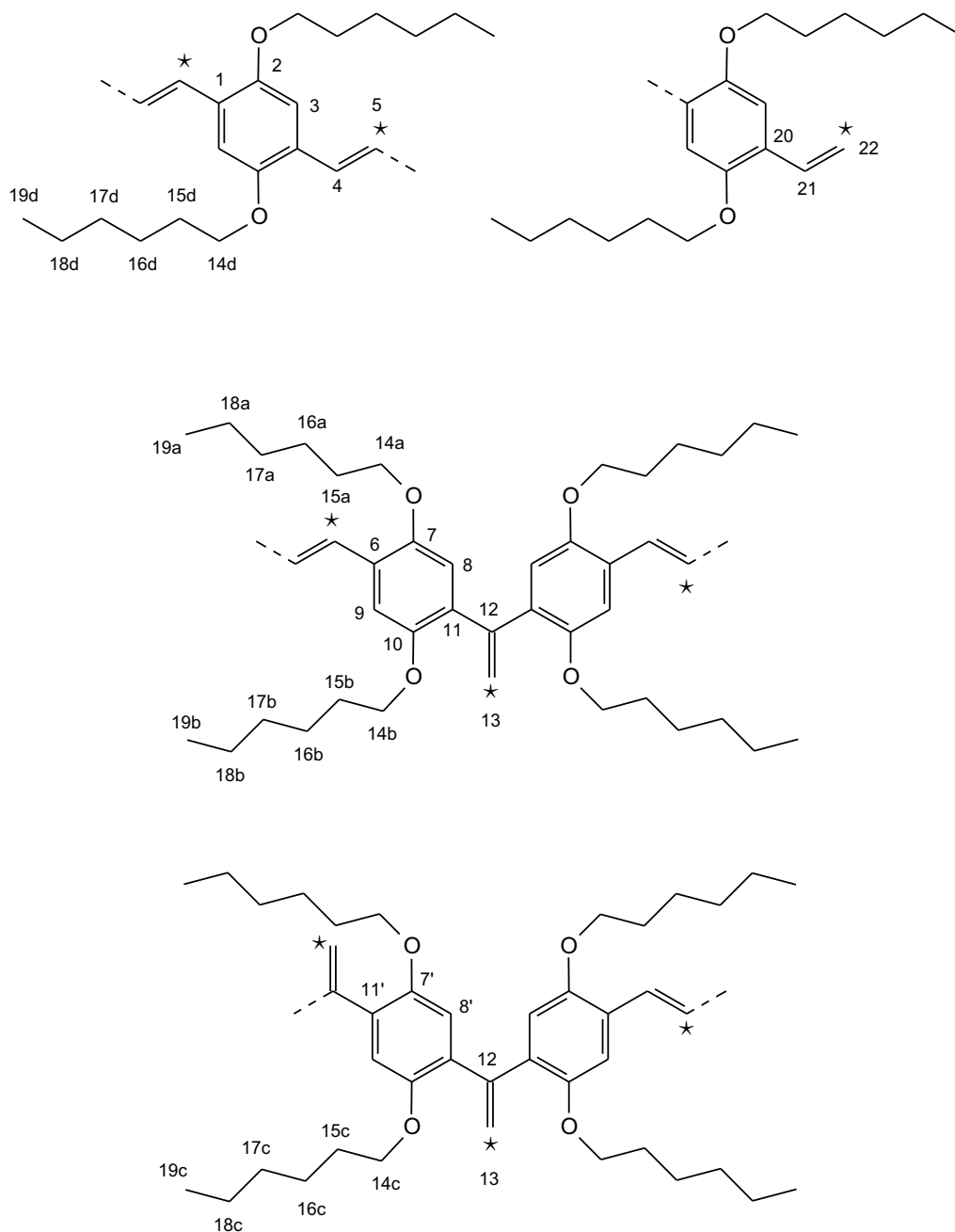
**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,19$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,16$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 23,5 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 78$ );  $D = 2,6$

**UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 468 \text{ nm}$ ;  $\lambda = 352; 243 \text{ nm}$

**PL** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ nm}$

### 6.3.2 Synthese von Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen-(2-<sup>13</sup>C)-vinylen] (158a, <sup>13</sup>C-PPV(OHex)<sub>2</sub>)



Zunächst werden unter Schutzgasatmosphäre 4-Iod-2,5-dihexoxy-( $\beta$ -<sup>13</sup>C)-styrol (**135a**) (0,299 mmol; 0,129 g), Pd(dba)<sub>2</sub> (8  $\mu$ mol; 4 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (15  $\mu$ mol; 4 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,6 mL) und entgastem, trockenem Diisopropylamin

(0,71 mmol; 72 mg; 0,10 mL) gelöst. Im Anschluß wird vier Tage unter Rühren auf Rückfluß erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (50 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Daraufhin wird aus der Lösung das Polymer mit Hexan gefällt. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugation abgetrennt und mit Hexan gewaschen, bis das Fällungsmittel farblos bleibt. Derart wird das rote, spröde Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen-(2- $^{13}\text{C}$ )-vinyl] (**158a**,  $^{13}\text{C}$ -PPV(OHex) $_2$ ) (0,25 mmol; 76 mg) in einer Ausbeute von 84% isoliert.

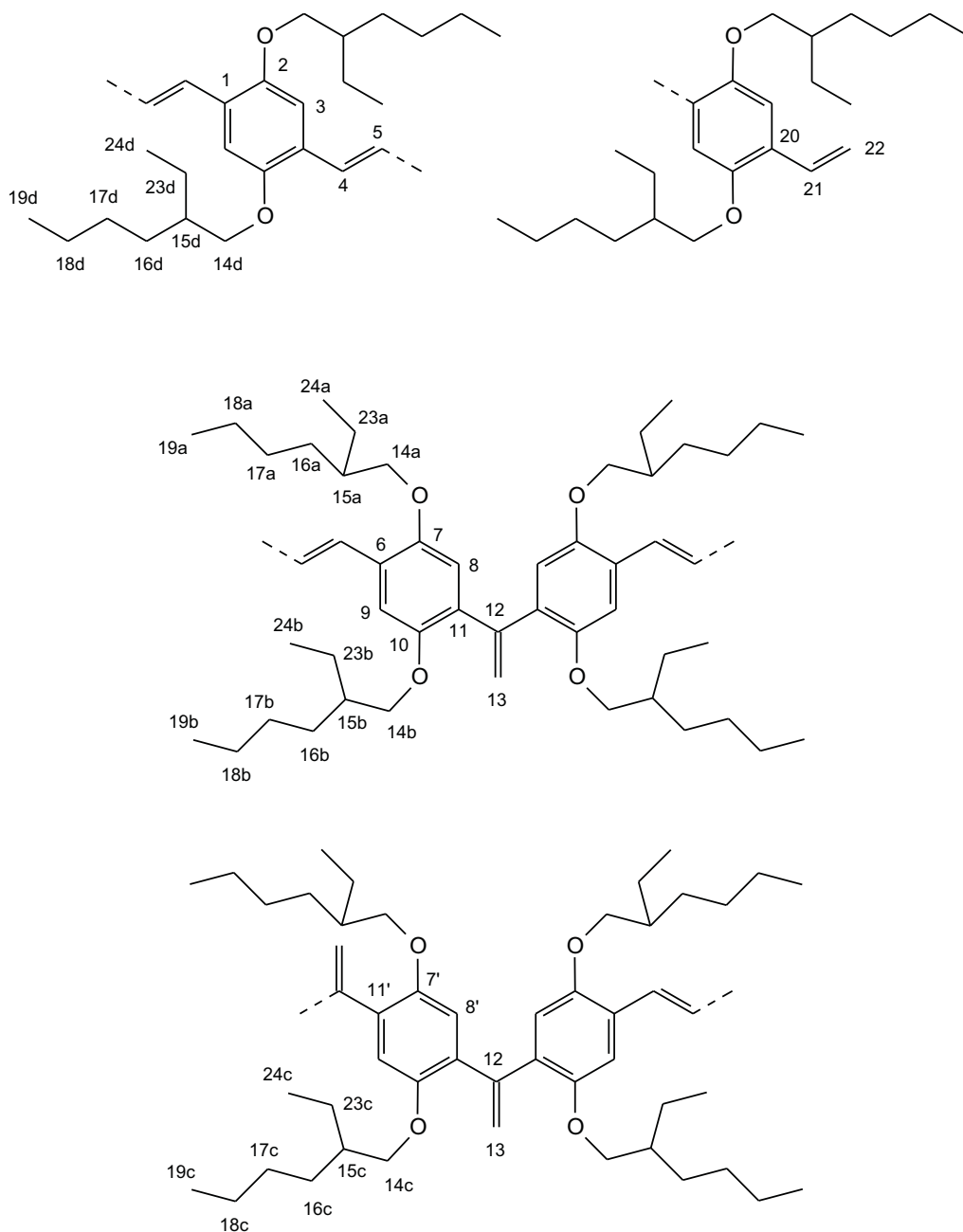
**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,50$  (m, 1H,  $\text{H}^4$ ); 7,52 (dm, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 155,5 \text{ Hz}$ ); 7,20 (s, 1,4H,  $\text{H}^3$ ); 7,11 (s, 0,5H,  $\text{H}^9$ ); 7,05 (m,  $\text{H}^{21}$ ); 6,88 (m, 0,5H,  $\text{H}^8$ ); 6,80 (m, 0,1H,  $\text{H}^{8'}$ ); 5,75 (dt,  $Z\text{-H}^{22}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 155,2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 18,3 \text{ Hz}$ ); 5,62 (d, 0,4H,  $\text{H}^{13}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 157,1 \text{ Hz}$ ); 5,25 (dt,  $E\text{-H}^{22}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 153,0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 12,5 \text{ Hz}$ ); 4,09 (m, 2,9H,  $\text{H}^{14\text{d}}$ ); 3,99 (m, 1,1H,  $\text{H}^{14\text{a}}$ ); 3,82 (m, 1,0H,  $\text{H}^{14\text{b}}$ ); 3,73 (m, 0,2H,  $\text{H}^{14\text{c}}$ ); 1,77 - 1,97 (m, 4,1H,  $\text{H}^{15\text{ad}}$ ); 1,12 - 1,65 (m, 17,5H,  $\text{H}^{15\text{bc}}$ ,  $^{16\text{abcd}}$ ,  $^{17\text{abcd}}$ ,  $^{18\text{abcd}}$ ); 0,77 - 1,01 (m, 7,8H,  $\text{H}^{19\text{abcd}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,3$  ( $\text{C}^2$ ); 151,0 ( $\text{C}^{10}$ ); 150,9 ( $\text{C}^7$ ); 150,5 ( $\text{C}^{7'}$ ); 145,3 (d,  $\text{C}^{12}$ ,  $^1J_{\text{C,C}} = 72,3 \text{ Hz}$ ); 132,6 ( $\text{C}^{11}$ ); 132,2 ( $\text{C}^{21}$ ); 131,9 ( $\text{C}^{11'}$ ); 128,0 - 126,7 ( $\text{C}^{1,6,20}$ ); 123,5 + 123,1 ( $\text{C}^{4,5}$ ); 118,8 ( $\text{C}^{13}$ ); 115,6 ( $\text{C}^8$ ); 115,4 ( $\text{C}^{8'}$ ); 114,0 + 113,6 ( $\text{C}^{22}$ ); 110,7 ( $\text{C}^3$ ); 110,6 ( $\text{C}^9$ ); 69,7 ( $\text{C}^{14\text{ad}}$ ); 69,4 ( $\text{C}^{14\text{bc}}$ ); 31,9 ( $\text{C}^{17\text{abcd}}$ ); 29,7 ( $\text{C}^{15\text{ad}}$ ); 29,6 ( $\text{C}^{15\text{bc}}$ ); 26,1 ( $\text{C}^{16\text{ad}}$ ); 25,9 ( $\text{C}^{16\text{bc}}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{18\text{ad}}$ ); 22,7 ( $\text{C}^{18\text{bc}}$ ); 14,3 ( $\text{C}^{19\text{bc}}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{19\text{ad}}$ ).

**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,18$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,15$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 23,0 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 76$ );  $D = 2,5$ .

### 6.3.3 Synthese von Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinylen] (149b, PPV(OEH)<sub>2</sub>)



Zunächst werden unter Schutzgas 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)styrol (**134b**) (5,988 mmol; 2,913 g), Pd(dba)<sub>2</sub> (0,15 mmol; 86 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (0,30 mmol; 87 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (71,4 mL) und entgastem, trockenem Diisopropylamin (14 mmol; 1,4 g; 2,0 mL) gelöst. Im Anschluß wird fünf Tage unter Rühren

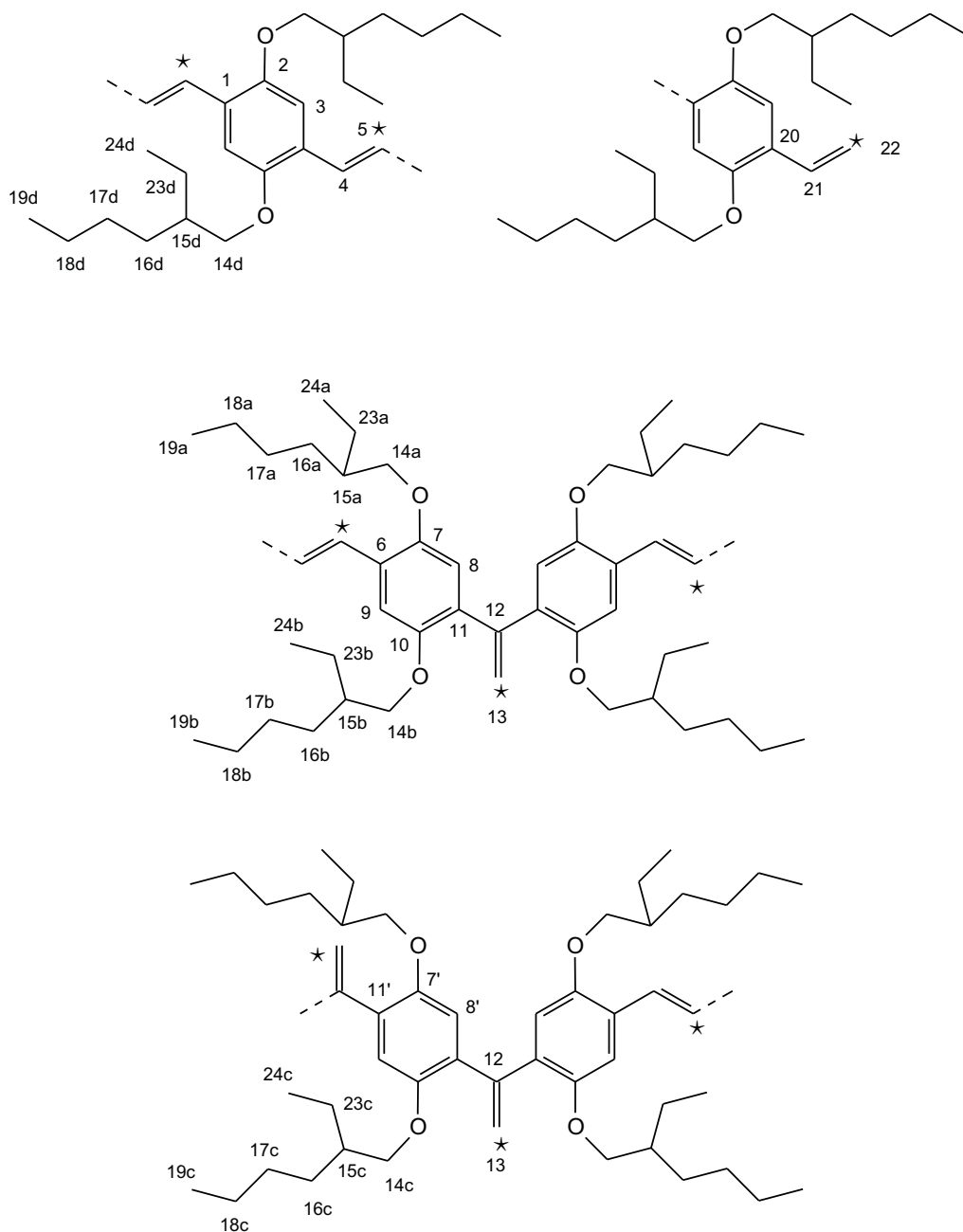
auf Rückfluß erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (90 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (90 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Extraktphase und das Wasser die gleiche Leitfähigkeit aufweisen, um daraufhin von den Lösungsmitteln i. Vak. befreit zu werden. Nun wird der Feststoff in  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nachdem mit  $\text{CHCl}_3$  nachgewaschen wurde, werden die vereinigten organischen Phasen i. Vak. eingeeengt. Schließlich wird das Polymer aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung durch langsame Zugabe von Methanol gefällt. Der rote Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol nachgewaschen bis das Fällungsmittel farblos bleibt. Auf diese Weise wird das rote, filmbildende Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinyl] (**149b**, PPV(OEH)<sub>2</sub>) (2,07 mmol; 742 mg) in einer Ausbeute von 35% synthetisiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,54$  (m, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 7,22 (s, 1,1H,  $\text{H}^3$ ); 7,13 (s, 0,8H,  $\text{H}^9$ ); 6,89 (m, 0,8H,  $\text{H}^8$ ); 6,79 (m, 0,4H,  $\text{H}^{8'}$ ); 5,57 (m, 1,0H,  $\text{H}^{13}$ ); 3,79-4,10 (m, 4,2H,  $\text{H}^{14\text{ad}}$ ); 3,51-3,79 (m, 2,5H,  $\text{H}^{14\text{bc}}$ ); 1,72-1,92 (m, 1,0H,  $\text{H}^{15\text{ad}}$ ); 1,07-1,72 (m, 28,6H,  $\text{H}^{15\text{bc}, 16\text{abcd}, 17\text{abcd}, 18\text{abcd}}$ ); 0,64-1,07 (m, 21,2H,  $\text{H}^{19\text{abcd}, 24\text{abcd}}$ ).

**1,1-Defektanteil:**  $x(1, 1) = 0,34$ ;  $x_{\text{kor}}(1, 1) = 0,27$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 15,0 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 42$ );  $D = 2,4$

### 6.3.4 Synthese von Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-(2-<sup>13</sup>C)-vinylen] (158b, <sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub>)



Zunächst werden unter Schutzgasatmosphäre 4-Iod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)-( $\beta$ -<sup>13</sup>C)-styrol (**135b**) (1,66 mmol; 0,810 g), Pd(dba)<sub>2</sub> (42  $\mu$ mol; 24 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PBF<sub>4</sub> (83  $\mu$ mol; 24 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (19,8 mL) und entgastem, trockenem Diisopropylamin (3,9 mmol; 0,40 g; 0,55 mL) gelöst. Im Anschluß wird fünf Tage unter

Rühren auf Rückfluß erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (25 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Extraktphase und das Wasser die gleiche Leitfähigkeit aufweisen, um daraufhin von den Lösungsmitteln i. Vak. befreit zu werden. Das Rohprodukt wird erneut in  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) gelöst und mit Methanol (500 mL) gefällt. Der orange Niederschlag wird mittels Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol nachgewaschen bis das Fällungsmittel farblos bleibt. Auf diese Weise wird das rote, filmbildende Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylen-(2- $^{13}\text{C}$ )-vinyl] (**158b**,  $^{13}\text{C}$ -PPV(OEH)<sub>2</sub>) (1,31 mmol; 469 mg) in einer Ausbeute von 79% synthetisiert.

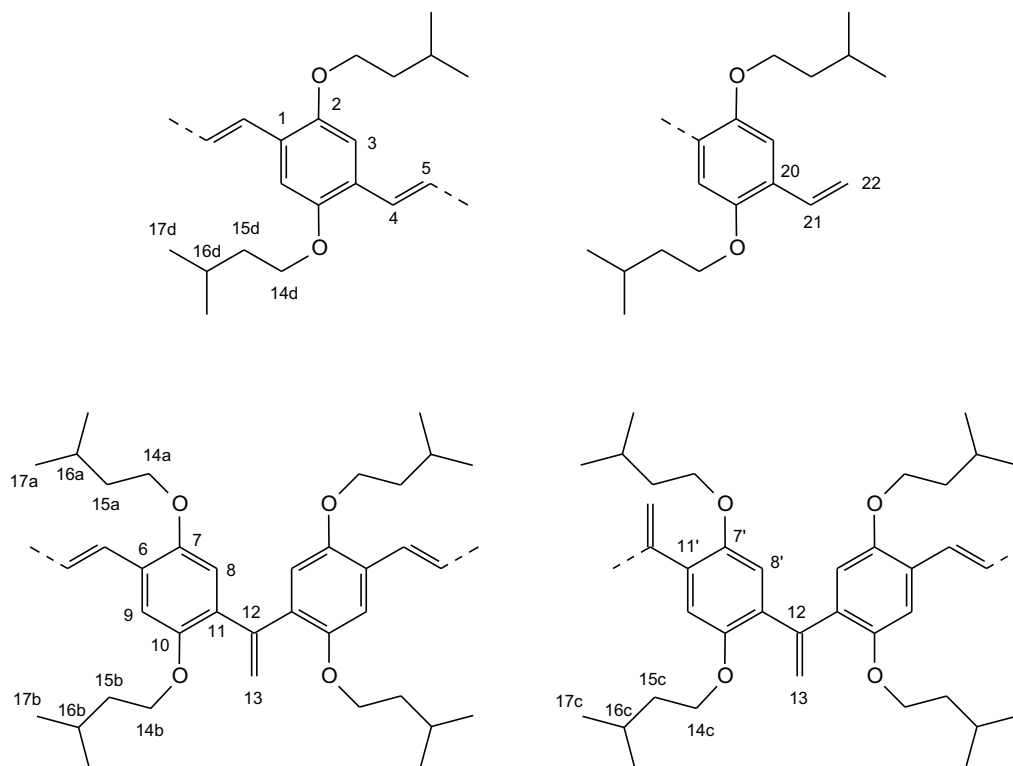
**$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,54$  (t, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 16,5 \text{ Hz}$ ); 7,54 (dt, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 16,5 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 156,5 \text{ Hz}$ ); 7,24 (s, 1,2H,  $\text{H}^3$ ); 7,14 (s, 0,9H,  $\text{H}^9$ ); 6,89 (m, 0,9H,  $\text{H}^8$ ); 6,79 (m, 0,5H,  $\text{H}^{8'}$ ); 5,74 (dt,  $Z\text{-H}^{22}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 154,0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 18,3 \text{ Hz}$ ); 5,58 (dm, 1,3H,  $\text{H}^{13}$ ,  $^1J_{\text{C,H}} = 157,5 \text{ Hz}$ ); 5,10 (m,  $E\text{-H}^{22}$ ); 3,80-4,14 (m, 4,1H,  $\text{H}^{14\text{ad}}$ ); 3,73 (m, 1,8H,  $\text{H}^{14\text{b}}$ ); 3,64 (m, 1,1H,  $\text{H}^{14\text{c}}$ ); 1,72-1,91 (m, 2,1H,  $\text{H}^{15\text{ad}}$ ); 1,08-1,72 (m, 30,9H,  $\text{H}^{15\text{bc}, 16\text{abcd}, 17\text{abcd}, 18\text{abcd}}$ ); 0,70-1,08 (m, 21,6H,  $\text{H}^{19\text{abcd}, 24\text{abcd}}$ ).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 150,5$ -151,2 ( $\text{C}^{2,10,7,7'}$ ); 145,7 (d,  $\text{C}^{12}$ ,  $^1J_{\text{C,C}} = 66,4 \text{ Hz}$ ); 122,1-122,8 ( $\text{C}^{4,5}$ ); 118,4-118,9 ( $\text{C}^{13}$ ); 115,5 ( $\text{C}^{8/8'}$ ); 115,4 ( $\text{C}^{8/8'}$ ); 113,9+113,7+113,3 ( $\text{C}^{22}$ ); 109,6 ( $\text{C}^3$ ); 108,6 ( $\text{C}^9$ ); 71,7 ( $\text{C}^{14\text{ad}}$ ); 70,8 ( $\text{C}^{14\text{bc}}$ ); 40,0+39,9+39,7 ( $\text{C}^{15\text{abcd}}$ ); 31,1+31,0+30,4 ( $\text{C}^{16\text{abcd}}$ ); 29,4+29,3 ( $\text{C}^{17\text{abcd}}$ ); 24,5+23,7 ( $\text{C}^{23\text{abcd}}$ ); 23,3+23,2+23,1 ( $\text{C}^{18\text{abcd}}$ ); 14,3+14,2 ( $\text{C}^{19\text{abcd}}$ ); 11,5+11,3+11,2 ( $\text{C}^{24\text{abcd}}$ ).

**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,39$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,29$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 12,1 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 34$ );  $D = 2,0$

### 6.3.5 Synthese von Poly[2,5-di(3'-methylbutoxy)-1,4-phenylenvinylen] (**149d**, PPV(O<sup>i</sup>Pe)<sub>2</sub>)



Zunächst werden unter Schutzgasatmosphäre 4-Iod-2,5-di(3'-methylbutoxy)styrol (**134d**) (0,300 mmol; 121 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (7 μmol; 4 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (14 μmol; 4 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,6 mL) und entgastem, trockenem Diisopropylamin (0,71 mmol; 72 mg; 0,11 mL) gelöst. Im Anschluß wird sechs Tage unter Rühren auf Rückfluß erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (20 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) abgebrochen und CHCl<sub>3</sub> (20 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Extraktphase und das Wasser die gleiche Leitfähigkeit aufweisen. Schließlich wird aus der Chloroformphase das Polymer durch langsame Zugabe von Hexan gefällt. Der rote Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt und mit Hexan nachgewaschen bis das Lösungsmittel farblos bleibt. Auf diese Weise wird das rote, filmbildende Poly[2,5-di(3'-methylbutoxy)-1,4-phenylenvinylen] (**149d**, PPV(O<sup>i</sup>Pe)<sub>2</sub>) (0,24 mmol; 66 mg) in einer Ausbeute von 80% synthetisiert.

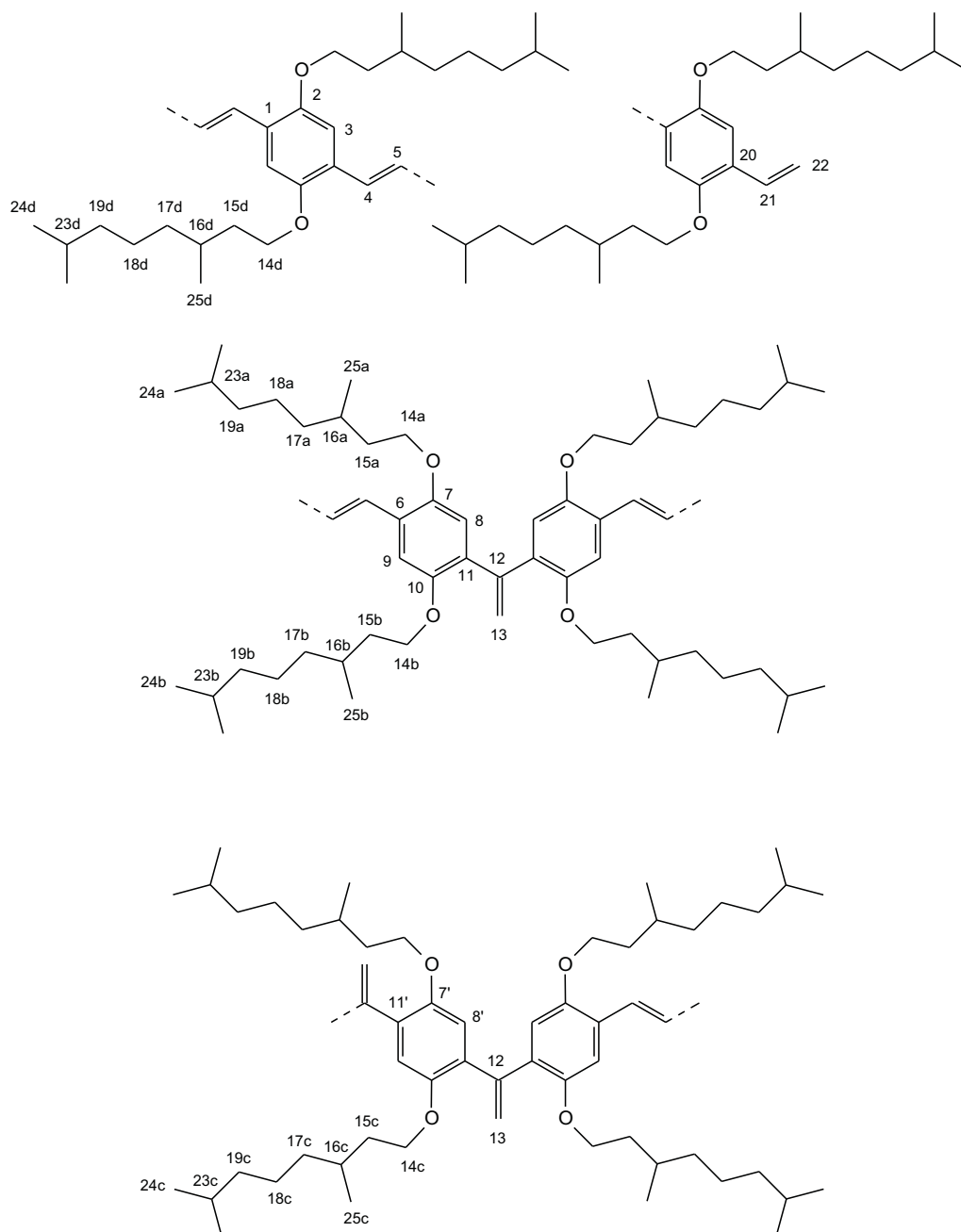


**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,51$  (m, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 7,19 (s, 1,4H,  $\text{H}^3$ ); 7,10 (s, 0,5H,  $\text{H}^9$ ); 6,88 (m, 0,5H,  $\text{H}^8$ ); 6,79 (m, 0,1H,  $\text{H}^{8'}$ ); 5,73 (t,  $Z\text{-H}^{22}$ ,  $^3J_{H,H}(E) = 18,3 \text{ Hz}$ ); 5,59 (m, 0,5H,  $\text{H}^{13}$ ); 5,25 (t,  $E\text{-H}^{22}$ ,  $^3J_{H,H}(Z) = 12,3 \text{ Hz}$ ); 3,93-4,21 (m, 4,1H,  $\text{H}^{14\text{ad}}$ ); 3,71-3,88 (m, 1,4H,  $\text{H}^{14\text{bc}}$ ); 1,23-2,03 (m, 9,7H,  $\text{H}^{15\text{abcd},16\text{abcd}}$ ); 0,92-1,10 (m, 12,3H,  $\text{H}^{17\text{abcd}}$ ); 0,72-0,88 (m, 3,9H,  $\text{H}^{17\text{abcd}}$ )

**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,21$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,17$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 21,3 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 78$ );  $D = 1,8$

### 6.3.6 Synthese von Poly[2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)-1,4-phenylenvinylen] (149c, PPV(O<sup>i</sup>Dec)<sub>2</sub>)



Zunächst werden unter Schutzgas 4-Iod-2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)styrol (**134c**) (0,315 mmol; 171 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (8 μmol; 5 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (16 μmol; 5 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,8 mL) und entgastem, trockenem Diisopropylamin (0,78 mmol;

79 mg; 0,11 mL) gelöst. Daraufhin wird fünf Tage unter Rühren auf Rückfluß erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (4 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen bis die wäßrige Extraktphase und das Wasser die gleiche Leitfähigkeit aufweisen. Schließlich wird aus der Chloroformphase das Polymer durch langsame Zugabe von Methanol gefällt. Der rote Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol nachgewaschen bis das Lösungsmittel farblos bleibt. Auf diese Weise wird das rote, filmbildende Poly[2,5-di(3',7'-dimethyloctoxy)-1,4-phenylenvinyl] (**149c**, PPV( $\text{O}^i\text{Dec}$ )<sub>2</sub>) (0,16 mmol; 68 mg) in einer Ausbeute von 51% synthetisiert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,50$  (m, 2H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 7,18 (s, 1,3H,  $\text{H}^3$ ); 7,11 (s, 0,4H,  $\text{H}^9$ ); 6,86 (m, 0,5H,  $\text{H}^8$ ); 6,78 (m, 0,1H,  $\text{H}^{8'}$ ); 5,73 (t,  $Z\text{-H}^{22}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 18,8 \text{ Hz}$ ); 5,60 (m, 0,4H,  $\text{H}^{13}$ ); 5,24 (t,  $E\text{-H}^{22}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 12,5 \text{ Hz}$ ); 4,11 (m, 2,8H,  $\text{H}^{14\text{d}}$ ); 4,00 (m, 1,1H,  $\text{H}^{14\text{a}}$ ); 3,85 (m, 0,9H,  $\text{H}^{14\text{b}}$ ); 3,74 (m, 0,3H,  $\text{H}^{14\text{c}}$ ); 0,70 - 1,98 (m, 53,3H,  $\text{H}^{15\text{abcd}}$  bis  $\text{H}^{19\text{abcd}}$  u.  $\text{H}^{23\text{abcd}}$  bis  $\text{H}^{25\text{abcd}}$ ).

**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,17$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,15$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 19,0 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 46$ );  $D = 2,6$

### 6.3.7 Synthesen von PPV(OHex)<sub>2</sub> (149a) mit Phosphan-Katalysatorsystemen

Unter Schutzgasatmosphäre werden 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**), Pd(dba)<sub>2</sub> und Phosphan oder Phosphoniumtetrafluoroborat vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem Lösungsmittel und entgastem, trockenem Amin gelöst. Im folgenden wird mehrere Tage unter Rühren erwärmt (s. Tab. 6.1).

*Pos. 1:* Bromstyrol **133a** (0,501 mmol; 192 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (12 μmol; 7 mg), Triphenylphosphan (27 μmol; 7 mg), NEt<sub>3</sub> (0,57 mmol; 58 mg; 80 μL) und DMF (6,0 mL). Aufarbeitung: Die Reaktionslösung zeigt grüne Fluoreszenz, welche auch nach Temperaturerhöhung bestehen bleibt. Da eine Fällung mit Methanol nicht möglich ist, werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt als Hauptkomponente das Monomer neben Oligomerspuren.

*Pos. 2:* Bromstyrol **133a** (0,501 mmol; 192 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (12 μmol; 7 mg), Tris(*o*-tolyl)phosphan (26 μmol; 8 mg), NEt<sub>3</sub> (0,57 mmol; 58 mg; 80 μL) und DMF (6,0 mL). Aufarbeitung: Die Reaktionslösung zeigt grüne Fluoreszenz, welche auch nach Temperaturerhöhung bestehen bleibt. Da eine Fällung mit Methanol nicht möglich ist, werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt als Hauptkomponente das Monomer neben Oligomerspuren.

*Pos. 3:* Bromstyrol **133a** (0,501 mmol; 192 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (12 μmol; 7 mg), Di(1-adamantyl)-benzylphosphoniumbromid (25 μmol; 12 mg), NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0,58 mmol; 58 mg; 81 μL) und NMP (6,0 mL). Aufarbeitung: Zur Reaktionslösung wird CHCl<sub>3</sub> (50 mL) hinzugegeben, woraufhin mit Salzsäure (50 mL, *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Schließlich wird die Lösung i. Vak. eingeeengt, um die Produkte mit Methanol zu fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt Oligomere.

*Pos. 4:* Bromstyrol **133a** (0,501 mmol; 192 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (12 μmol; 7 mg), <sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (24 μmol; 7 mg), NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0,58 mmol; 58 mg; 81 μL) und NMP (6,0 mL). Aufarbeitung: Zur Reaktionslösung wird CHCl<sub>3</sub> (50 mL) hinzugegeben, woraufhin mit Salzsäure (50 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Schließlich wird die Lösung i. Vak. eingeeengt, um die Produkte mit Methanol zu fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mittels NMR-Spektroskopie und GPC charakterisiert (Meßdaten s. Tab. 6.1).

*Pos. 5:* Bromstyrol **133a** (0,501 mmol; 192 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (12 μmol; 7 mg), <sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (24 μmol; 7 mg), NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0,58 mmol; 58 mg; 81 μL) und THF (6,0 mL). Aufarbeitung: Zur Reaktionslösung wird CHCl<sub>3</sub> (50 mL) hinzugegeben, woraufhin mit Salzsäure (50 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Schließlich wird die Lösung i. Vak. eingeeengt, um die Produkte mit Methanol zu fällen. Der Niederschlag wird

abfiltriert und mittels NMR-Spektroskopie und GPC charakterisiert (Meßdaten s. Tab. 6.1).

*Pos. 6:* Bromstyrol **133a** (0,501 mmol; 192 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (12 µmol; 7 mg), Bis-(*tert.*-butyl)-cyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat (25 µmol; 8 mg), NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0,58 mmol; 58 mg; 81 µL) und THF (6,0 mL). Aufarbeitung: Zur Reaktionslösung wird CHCl<sub>3</sub> (50 mL) hinzugegeben, woraufhin mit Salzsäure (50 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Schließlich wird die Lösung i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mittels GPC charakterisiert, wobei neben dem Monomer als Hauptkomponente maximal Trimerspuren gemessen werden.

*Pos. 7:* Bromstyrol **133a** (0,300 mmol; 115 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (8 µmol; 4 mg), Tris-cyclohexylphosphonium-tetrafluoroborat (16 µmol; 6 mg), NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0,62 mmol; 63 mg; 87 µL) und THF (3,6 mL). Aufarbeitung: Der Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von Salzsäure (10 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>). Dann wird CHCl<sub>3</sub> (20 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wird nochmals mit CHCl<sub>3</sub> (3×20 mL) extrahiert. Schließlich werden die vereinigten, organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mittels NMR-Spektroskopie und GPC untersucht. Neben dem Monomer als Hauptkomponente können maximal Dimerspuren gemessen werden.

Tabelle 6.1: Reaktionsparameter und Produktcharakterisierung der Synthese von PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) mit Phosphan-Katalysatoren; \*Abschätzung durch Farbeindruck<sup>123</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Pos.	Ligand	Solvens	Base	$\theta/^{\circ}\text{C}$ (t/d)	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$	<i>D</i>	$\overline{P}_n$	<i>x</i> (1, 1)	<i>x</i> <sub>korrt</sub> (1, 1)
1	PPh <sub>3</sub>	DMF	NEt <sub>3</sub>	70(1)+100(5)	Oligomerspuren	-	-	-	-
2	P( <i>o</i> -tol) <sub>3</sub>	DMF	NEt <sub>3</sub>	70(1)+100(5)	Oligomerspuren	-	-	-	-
3	(1-Ad) <sub>2</sub> PBn	NMP	NH <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>	70(1)+100(5)	Trimere*	-	-	-	-
4	P <sup><i>t</i></sup> Bu <sub>3</sub>	NMP	NH <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>	100(5)	3,8	1,8	13	0,30	0,25
5	P <sup><i>t</i></sup> Bu <sub>3</sub>	THF	NH <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>	rflx (4)	8,0	3,9	27	0,25	0,20
6	<sup><i>t</i></sup> Bu <sub>2</sub> PCy	THF	NH <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>	rflx (3)	Trimerspuren	-	-	-	-
7	PCy <sub>3</sub>	THF	NH <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub>	rflx (3)	Dimerspuren	-	-	-	-

### 6.3.8 Synthesen von PPV(OHex)<sub>2</sub> (**149a**) mit NHC-Katalysatorsystem

Unter Schutzgasatmosphäre werden 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) (0,300 mmol; 0,129 g), Diiodo-bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)palladium(II) (**152**) (4 µmol; 2 mg), Tetrabutylammoniumiodid (0,301 mmol; 0,111 mg) und ggf. Natriumacetat (0,33 mmol; 27 mg) (Pos. 1 bis 3) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem Lösungsmittel (3,8 mL) und ggf. entgastem, trockenem NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (0,71 mmol; 72 mg; 0,10 mL) (Pos. 4) gelöst. Im Anschluß wird fünf Tage unter Rühren erwärmt (s. Tab. 6.2). Dann wird die Reaktion

durch Zugabe von Salzsäure (5 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser (3×50 mL) extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit.

Pos. 1 bis 3: Eine Fällung der Reaktionsmischung ist nicht möglich, weshalb ohne weitere Aufarbeitung die GPC-Charakterisierung vorgenommen wird.

Pos. 4: Daraufhin wird aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung das Polymer mit Hexan gefällt. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugation abgetrennt und mit Hexan gewaschen, bis das Fällungsmittel farblos bleibt. Auf diese Weise wird rotes Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylvinyl) (**149a**,  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ ) (0,25 mmol; 75 mg) in einer Ausbeute von 84% isoliert. GPC (THF, PS):  $\overline{M}_n = 6,9 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 23$ );  $D = 1,5$ .

Tabelle 6.2: Reaktionsparameter und Produktcharakterisierung der Synthese von  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**) mit NHC-Katalysator.

Pos.	Solvens	$\theta/^\circ\text{C}$	Base	$\overline{P}_n$	$x(1,1)$	$x_{\text{kor}}(1,1)$
1	THF	rflx	NaOAc	2 (max. Tetramer)	-	-
2	Toluol	rflx	NaOAc	1 (max. Dimer)	-	-
3	DMF	110	NaOAc	2 (max. Septamer)	-	-
4	DMF	110	$\text{NH}^i\text{Pr}_2$	22,7	0,40	0,30

### 6.3.9 Synthesen von $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ (**149a**) mit Solvensvariation

Unter Schutzgasatmosphäre werden 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) (0,501 mmol; 0,192 g),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (12  $\mu\text{mol}$ ; 7 mg) und  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (24  $\mu\text{mol}$ ; 7 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem Lösungsmittel (6,0 mL) und entgastem, trockenem  $\text{NH}^i\text{Pr}_2$  (0,58 mmol; 58 mg; 81  $\mu\text{L}$ ) gelöst. Im folgenden wird mehrere Tage unter Rühren erwärmt (s. Tab. 6.3). Dann wird zur Reaktionslösung  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin mit Salzsäure (50 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Wasser (50 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Schließlich wird die Lösung i. Vak. eingengt, um die Produkte mit Methanol zu fällen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mittels NMR-Spektroskopie und GPC charakterisiert (s. Tab. 6.3).

### 6.3.10 Syntheseversuch von $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ (**149a**) mit Basenvariation

Unter Schutzgasatmosphäre werden 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) (0,300 mmol; 0,115 g),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (8  $\mu\text{mol}$ ; 4 mg),  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (15  $\mu\text{mol}$ ; 4 mg) und Natriumacetat (0,63 mmol; 52 mg) alternativ Kaliumcarbonat (0,62 mmol; 85 mg) oder Calciumoxid (0,62 mmol; 35 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe

durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,6 mL) gelöst bzw. suspendiert. Im folgenden wird drei Tage unter Rühren auf Rückfluß erwärmt, wobei sich Palladiumschwarz abscheidet. Zur Aufarbeitung wird zur Reaktionslösung  $\text{CHCl}_3$  (40 mL) hinzugegeben, woraufhin mit Salzsäure (40 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) extrahiert wird. Die organische Phase wird mit Wasser (40 mL) gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Schließlich werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die NMR-Charakterisierung der Feststoffe zeigt als Hauptbestandteil das unveränderte Monomer. Darüber hinaus ist im GPC-Elugramm ein geringer Anteil an  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ -Dimer nachweisbar.

### 6.3.11 Syntheseversuch von $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ (**149a**) mit TBAB-Zusatz

Zunächst werden unter Schutzgas 4-Brom-2,5-dihexoxystyrol (**133a**) (0,300 mmol; 0,115 g),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (8  $\mu\text{mol}$ ; 4 mg),  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (15  $\mu\text{mol}$ ; 4 mg) und Tetrabutylammoniumbromid (0,059 mmol; 19 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,6 mL) und entgastem, trockenem  $\text{NH}^i\text{Pr}_2$  (0,62 mmol; 63 mg; 87  $\mu\text{L}$ ) gelöst. Daraufhin wird drei Tage unter Rühren auf Rückfluß erwärmt. Schließlich wird die Reaktion durch Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. abgebrochen. Die Reaktionsmischung wird mittels NMR-Spektroskopie und GPC charakterisiert.

GPC (THF, PS):  $\overline{M}_n = 1,2 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 4$ );  $D = 2,0$

### 6.3.12 Synthese von $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ (**149a**) mit LiCl-Zusatz

Zunächst werden unter Schutzgas 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) (0,599 mmol; 0,258 g),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (16  $\mu\text{mol}$ ; 9 mg) und  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (31  $\mu\text{mol}$ ; 9 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (7,2 mL) und entgastem, trockenem  $\text{NH}^i\text{Pr}_2$  (1,4 mmol; 0,14 mg; 0,20 mL) gelöst. Im Anschluß wird fünf Tage unter Rühren auf 75 °C erwärmt. Dann wird die Reaktion durch Zugabe von Salzsäure (100 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) abgebrochen und  $\text{CHCl}_3$  (100 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organi-

Tabelle 6.3: Reaktionsparameter und Produktcharakterisierung der Synthese von  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$  (**149a**) unter Lösungsmittelvariation.

Pos.	Lösungsmittel	$\theta/^\circ\text{C}$	$t/\text{d}$	$\overline{M}_n/\text{kg mol}^{-1}$	$D$	$\overline{P}_n$	$x(1,1)$	$x_{\text{korrt}}(1,1)$
1	THF	75 (rflx)	4	8,0	3,9	27	0,25	0,20
2	1,4-Dioxan	95	4	2,8	1,6	9	0,24	-
3	Toluol	95	4	6,6	4,1	22	0,24	0,21
4	DMSO	100	5	2,7	4,2	9	0,35	-
5	NMP	100	5	3,8	1,8	13	0,30	0,25

sche Phase wird mit Wasser ( $3 \times 100$  mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Daraufhin wird aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung das Polymer mit Methanol gefällt. Der Niederschlag wird mittels Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol gewaschen, bis das Fällungsmittel farblos bleibt. Derart wird das rote Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinyl)en (**149a**,  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ ) (0,417 mmol; 0,126 g) in einer Ausbeute von 70% isoliert.

**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,25$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,21$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 11,4 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 38$ );  $D = 2,9$

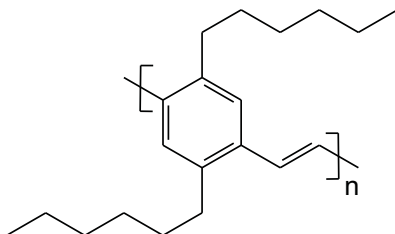
### 6.3.13 Synthese von $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ (**149a**) unter Temperaturerhöhung

Unter der Schutzgasatmosphäre einer Glovebox werden 4-Iod-2,5-dihexoxystyrol (**134a**) (0,300 mmol; 0,129 g),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  ( $8 \mu\text{mol}$ ; 4 mg) und  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  ( $15 \mu\text{mol}$ ; 4 mg) im Autoklaven vorgelegt. Daraufhin werden die Feststoffe durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,8 mL) und entgastem, trockenem  $\text{NH}^i\text{Pr}_2$  (0,71 mmol; 72 mg; 0,10 mL) gelöst. Im Anschluß hieran wird zwei Tage unter Rühren auf  $150^\circ\text{C}$  erwärmt ( $\Delta p = 1,5$  bar). Dann wird die Reaktion durch Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. abgebrochen. Der Feststoff wird in  $\text{CHCl}_3$  (40 mL) aufgenommen und mit Salzsäure ( $2 \times 40$  mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) und Wasser (40 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Daraufhin wird aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung das Polymer mit Hexan gefällt. Der Niederschlag wird mittels Filtration abgetrennt und mit Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Derart wird das rote Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinyl)en (**149a**,  $\text{PPV}(\text{OHex})_2$ ) (0,20 mmol; 59 mg) in einer Ausbeute von 65% isoliert.

**1,1-Defektanteil:**  $x(1,1) = 0,25$ ;  $x_{\text{kor}}(1,1) = 0,21$

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 16,5 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 55$ );  $D = 3,6$

### 6.3.14 Syntheseversuch von Poly(2,5-dihexyl-1,4-phenylenvinyl)en (**155**, $\text{PPV}(\text{Hex})_2$ )

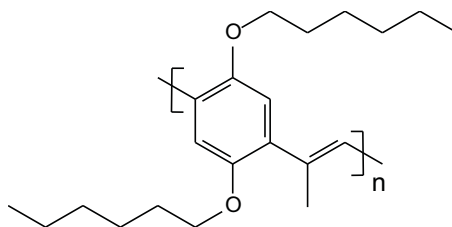




Unter Schutzgasatmosphäre werden 4-Brom-2,5-dihexylstyrol (**138**) (0,299 mmol; 105 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (7 μmol; 4 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (14 μmol; 4 mg) vorgelegt, entgast und durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,6 mL) und entgastem, trockenem NH<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> (0,62 mmol; 63 mg; 87 μL) gelöst. Daraufhin wird die Reaktionslösung unter Rühren für drei Tage unter Rückfluß erwärmt. Schließlich wird mit Salzsäure (10 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) die Reaktion abgebrochen. Dann wird CHCl<sub>3</sub> (20 mL) zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird nochmals mit CHCl<sub>3</sub> (3×20 mL) extrahiert. Schließlich werden die vereinigten, organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbliebene Feststoff wird mittels NMR-Spektroskopie und GPC untersucht.

GPC (THF, PS):  $\overline{M}_n = 0,8 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 3$ ); *D* = 1,1

### 6.3.15 Syntheseversuch von Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen-(1-methylvinyl)] (**164**, PPMV(OHex)<sub>2</sub>)



Unter Schutzgas werden 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) (0,15 mmol; 80 mg), 1,4-Di(2'-propenyl)-2,5-dihexoxybenzol (**161**) (0,15 mmol; 54 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (7 μmol; 4 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (14 μmol; 4 mg) vorgelegt, entgast und durch Zugabe von entgastem, trockenem THF (3,6 mL) und entgastem, trockenem NH<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub> (0,71 mmol; 72 mg; 0,10 mL) gelöst. Daraufhin wird die Reaktionslösung unter Rühren für fünf Tage unter Rückfluß erwärmt. Schließlich wird mit Salzsäure (10 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>) die Reaktion abgebrochen. Dann wird CHCl<sub>3</sub> (20 mL) zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird nochmals mit CHCl<sub>3</sub> (3×20 mL) extrahiert. Schließlich werden die vereinigten, organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösung i. Vak. eingengt. Eine Fällung mit Methanol ist nicht möglich, woraufhin die Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt werden. Der Feststoff wird mittels NMR-Spektroskopie und EI-Massenspektrometrie untersucht.

EI-MS (100 °C):  $m/z = 190[\text{M}^+(\text{DV})\text{-R}_2]$ ;  $274[\text{M}^+(\text{DV})\text{-R}]$ ;  $358[\text{M}^+(\text{DV})]$ ;  $446[\text{M}^+(\text{DI})\text{-R}]$ ;  $530[\text{M}^+(\text{DI})]$ .

EI-MS (150 °C):  $m/z = 362[\text{M}^+(\text{DI})\text{-R}_2]$ ;  $446[\text{M}^+(\text{DI})\text{-R}]$ ;  $530[\text{M}^+(\text{DI})]$ ;  $634[\text{M}^+(\text{Di})\text{-I}]$ ,  $761[\text{M}^+(\text{Di})]$ .

**EI-MS** (200 °C):

$m/z = 362[\text{M}^+(\text{DI})\text{-R}_2]; 530[\text{M}^+(\text{DI})];$   
 $634[\text{M}^+(\text{Di})\text{-I}]; 761[\text{M}^+(\text{Di})].$

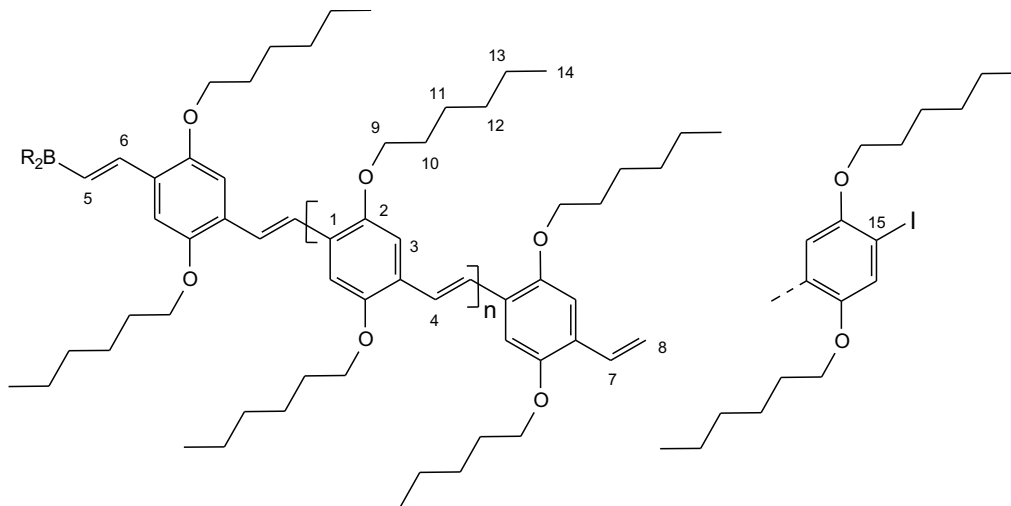
**EI-MS** (280 °C):

$m/z = 991[\text{M}^+(\text{DV-Tri})]; 1037[\text{M}^+(\text{DI-Tri})\text{-I}];$   
 $1163[\text{M}^+(\text{DI-Tri})]; 1267[\text{M}^+(\text{Tetra})\text{-I}],$   
 $1393[\text{M}^+(\text{Tetra})].$

DI = Diiodid **130a**, DV = Diisopropenylbenzol  
**161**, Di = Dimer, DV-Tri = Trimer mit  
Vinylendgruppen, DI-Tri = Trimer mit  
Iodendgruppen, Tetra = Tetramer, R = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

## 6.4 Suzuki-Polykondensationen

### 6.4.1 Synthese von Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinylen) (175a)



Zuerst werden 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-dihexoxybenzol (**170a**) (0,15 mmol; 87 mg), 1,4-Diod-2,5-dihexoxybenzol (**130a**) (0,15 mmol; 80 mg), Kaliumphosphat (1,20 mmol; 255 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (5 μmol; 3 mg) und <sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (0,01 mmol; 3 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch trockenes, entgastes THF (3,8 mL) und entgastes Wasser (1,9 mL) gelöst. Daraufhin wird das Reaktionsmedium unter Rühren für 2,75 Tage unter Rückfluß erwärmt. Bereits nach einer Minute Reaktionszeit ist eine rote Färbung zu beobachten. Später scheidet sich zusätzlich ein roter Niederschlag ab. Zur Aufarbeitung wird zuerst Salzsäure (10 mL; *c* = 2 mol L<sup>-1</sup>), dann CHCl<sub>3</sub> (20 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase, in welcher roter Feststoff suspendiert ist, wird mit Wasser (3×20 mL) extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Im weiteren ergibt die Filtration der Suspension zwei Anteile: Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. sind im Filtrat nur Monomere bzw. Oligomere nachweisbar. Aus dem Filtrerrückstand wird mit Wasser das Trockenmittel ausgewaschen und rotes Poly(2,5-dihexoxy-1,4-phenylenvinylen) (**175a**) (99 μmol; 30 mg) in einer Ausbeute von 33% erhalten.

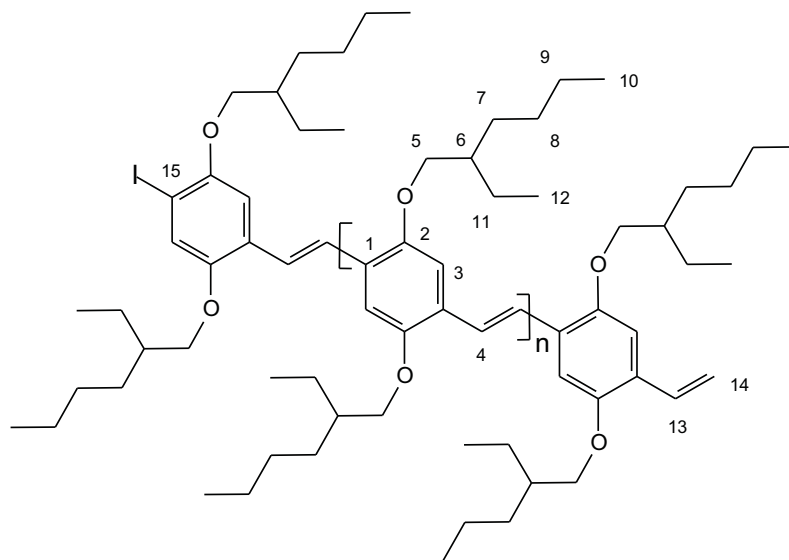
<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 343 K, δ = 7,67 (d, 0,07H, H<sup>6</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>(*E*) = 18,5 Hz); 7,45 (s, 2H, H<sup>4</sup>); 7,12 (s, 2H, H<sup>3</sup>); 7,02 (m, H<sup>7</sup>); 6,12 (d, 0,07H, H<sup>5</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>(*E*) = 18,5 Hz); 5,71 (d, 0,02H, *Z*-H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>(*E*) = 16,5 Hz); 5,22 (d, 0,02H, *E*-H<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>(*Z*) = 11,5 Hz); 4,03 (m, 4H, H<sup>9</sup>); 1,84 (m, 4H, H<sup>10</sup>); 1,52 (m, 4H, H<sup>11</sup>); 1,35 (m, 8H, H<sup>12,13</sup>); 0,89 (m, 6H, H<sup>14</sup>).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz, 343 K,  $\delta = 151,6$  ( $\text{C}^2$ ); 128,0 ( $\text{C}^1$ ); 123,9 ( $\text{C}^4$ ); 111,3 ( $\text{C}^3$ ); 83,5 ( $\text{C}^{15}$ ); 70,1 ( $\text{C}^9$ ); 31,9 ( $\text{C}^{12}$ ); 29,9 ( $\text{C}^{10}$ ); 26,1 ( $\text{C}^{11}$ ); 22,9 ( $\text{C}^{13}$ ); 14,3 ( $\text{C}^{14}$ ).

**GPC** (1,2,4-TCB, PS, 150 °C):  $\overline{M}_n = 9,5 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 31$ ;  $\overline{N}_R = 63$ );  $D = 3,4$ .

## 6.4.2 (

**175b)]**Synthese von Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinylen] (**175b**)



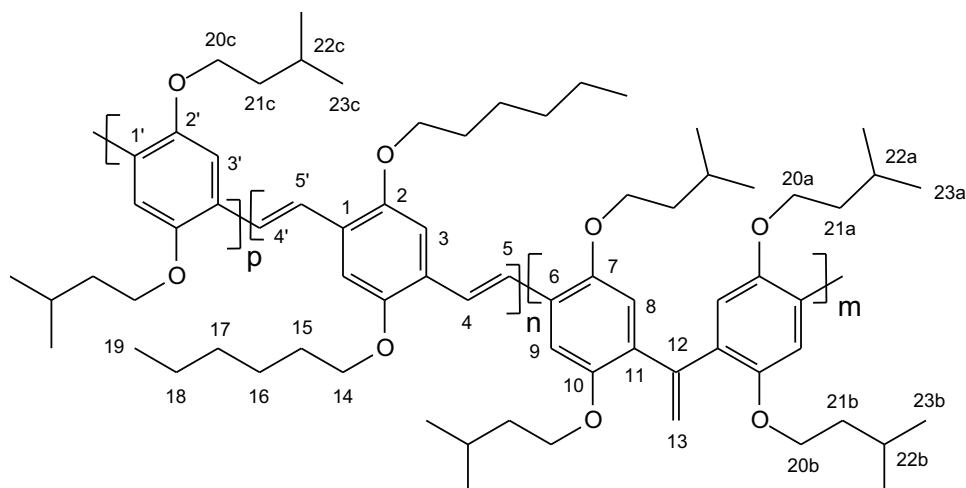
Zunächst werden Kaliumphosphat (1,20 mmol; 255 mg),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (5  $\mu\text{mol}$ ; 3 mg) und  $^t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (10  $\mu\text{mol}$ ; 3 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die entgasten Lösungen von 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1"-yl]-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**170b**) (0,15 mmol; 1,0 mL;  $c = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  in THF), 1,4-Diod-2,5-di(2'-ethylhexoxy)benzol (**130b**) (0,15 mmol; 1,0 mL;  $c = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  in THF) und trockenes, entgastes THF (1,8 mL) sowie entgastes Wasser (1,9 mL) hinzugegeben. Bereits bei Raumtemperatur setzt eine Orangefärbung ein. Daraufhin wird die Reaktionslösung unter Rühren für 3,75 Tage unter Rückfluß erwärmt. In der siedenden Reaktionsmischung bildet sich ein roter Niederschlag. Zur Aufarbeitung wird zuerst Salzsäure (10 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ) hinzugegeben, woraufhin das Polymer vollständig ausfällt. Dann wird  $\text{CHCl}_3$  (20 mL) hinzugegeben um das Polymer wieder zu lösen und die Phasen zu trennen. Die organische Phase wird mit Wasser (3×20mL) extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abschließend von den Lösungsmitteln i. Vak. befreit. Zur Aufreinigung wird das Polymer in  $\text{CHCl}_3$  (30 mL) gelöst und mit Methanol (300 mL) gefällt. Die Abtrennung erfolgt mittels Zentrifugation, wobei das Zentrifugat mit Methanol (3×50 mL) gewaschen wird. Letztlich wird nach Trocknung i. Vak. rotes Poly[2,5-di(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinylen] (**175b**) (0,21 mmol; 76 mg) in einer Ausbeute von 71% isoliert.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,55$  (s, 2H,  $\text{H}^4$ ); 7,22 (s, 2H,  $\text{H}^3$ ); 7,07 (m,  $\text{H}^{13}$ ); 5,76 (d, 0,007H,  $Z\text{-H}^{14}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(E) = 17,5$  Hz); 5,26 (d, 0,007H,  $E\text{-H}^{14}$ ,  $^3J_{\text{H,H}}(Z) = 12,0$  Hz); 3,97 (m, 4H,  $\text{H}^5$ ); 1,84 (m, 2H,  $\text{H}^6$ ); 1,45 - 1,70 (m, 8H,  $\text{H}^{7,11}$ ); 1,28 - 1,45 (m, 8H,  $\text{H}^{8,9}$ ); 1,02 (m, 6H,  $\text{H}^{12}$ ) 0,92 (m, 6H,  $\text{H}^{10}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,3$  ( $\text{C}^2$ ); 127,6 ( $\text{C}^1$ ); 122,6 ( $\text{C}^4$ ); 109,6 ( $\text{C}^3$ ); 83,1 ( $\text{C}^{15}$ ); 71,7 ( $\text{C}^5$ ); 40,0 ( $\text{C}^6$ ); 31,1 ( $\text{C}^7$ ); 29,4 ( $\text{C}^8$ ); 24,5 ( $\text{C}^{11}$ ); 23,3 ( $\text{C}^9$ ); 14,3 ( $\text{C}^{10}$ ); 11,5 ( $\text{C}^{12}$ ).

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 5,4 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 15$ ;  $\overline{N}_R = 30$ );  $D = 3,4$

### 6.4.3 Synthese des 1,1-defekthaltigen PPV-Copolymer 176



Zunächst werden 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)ethen-1''-yl]-2,5-dihexoxybenzol (**170a**) (0,15 mmol; 88 mg), 1,4-Diod-2,5-di(3'-methylbutoxy)benzol (**130d**) (0,076 mmol; 38 mg), 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methylbutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**) (0,075 mmol; 58 mg), Kaliumphosphat (1,20 mmol; 255 mg),  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  (5  $\mu\text{mol}$ ; 3 mg) und  $t\text{Bu}_3\text{PHBF}_4$  (10  $\mu\text{mol}$ ; 3 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch trockenes, entgastes THF (3,8 mL) und entgastes Wasser (1,9 mL) gelöst. Daraufhin wird das Reaktionsmedium unter Rühren für drei Tage unter Rückfluß erwärmt. Zwecks Aufarbeitung wird zuerst Salzsäure (50 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ), dann  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser (3×50 mL) extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Reinigung erfolgt durch Fällung mit Methanol (500 mL) aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (50 mL). Der orange Niederschlag wird mittels Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol (3×50 mL) gewaschen. Nach Trocknung i. Vak. wird das rote PPV **176** (0,29 mmol; 82 mg) in einer Ausbeute von 96% erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7,51 (m, 4H, H<sup>4,5,4',5'</sup>); 7,18 (s, 3H, H<sup>3,3'</sup>); 7,10 (s, 1H, H<sup>9</sup>); 6,88 (s, 1H, H<sup>8</sup>); 5,60 (s, 1H, H<sup>13</sup>); 4,07 (m, 8H, H<sup>20c,14,20a</sup>); 3,83 (m, 2H, H<sup>20b</sup>); 1,83 - 2,03 (m, 6H, H<sup>22c,22a,15</sup>); 1,70 - 1,83 (m, 4H, H<sup>21c,21a</sup>); 1,56 (m, 4H, H<sup>16</sup>); 1,37 (m, 11H, H<sup>22b,17,18,21b</sup>); 1,03 (d, 6H, H<sup>23c</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,0 Hz); 1,00 (d, 6H, H<sup>23a</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,5 Hz); 0,91 (m, 6H, H<sup>19</sup>); 0,80 (d, 6H, H<sup>23b</sup>, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6,5 Hz).

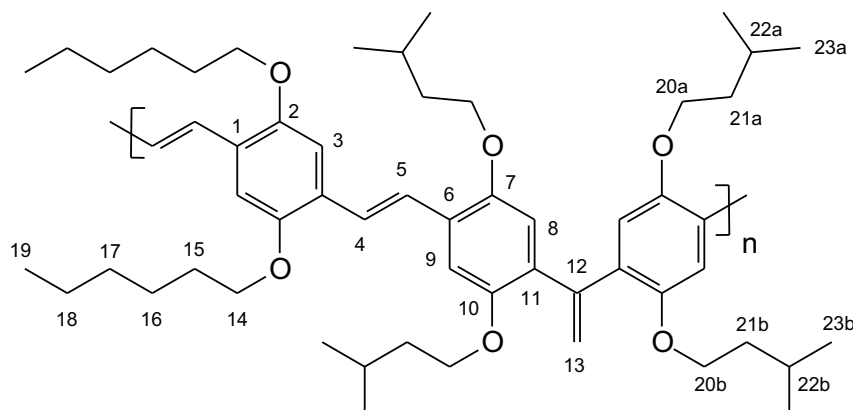
**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 151,3 (C<sup>2/2'/7/10</sup>); 151,2 (C<sup>2/2'/7/10</sup>); 150,9 (C<sup>2/2'/7/10</sup>); 145,5 (C<sup>12</sup>); 132,6 (C<sup>11</sup>); 127,6 (C<sup>1</sup>); 127,0 (C<sup>6</sup>); 123,3 (C<sup>4,5,4',5'</sup>); 118,9 (C<sup>13</sup>); 115,4 (C<sup>8</sup>); 110,5 (C<sup>3</sup>); 110,2 (C<sup>9</sup>); 69,6 (C<sup>14</sup>); 68,0 (C<sup>20a,20c</sup>); 67,4 (C<sup>20b</sup>); 38,5 (C<sup>21a,21c</sup>); 38,3 (C<sup>21b</sup>); 31,8 (C<sup>17</sup>); 29,7 (C<sup>15</sup>); 26,1 (C<sup>16</sup>); 25,5 (C<sup>22a,22c</sup>); 24,6 (C<sup>22b</sup>); 22,9 (C<sup>23a,23c</sup>); 22,8 (C<sup>18</sup>); 22,6 (C<sup>23b</sup>); 14,2 (C<sup>19</sup>).

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n$  = 31,7 kg mol<sup>-1</sup> ( $\overline{P}_n$  = 111 mit  $\overline{M}(\text{WE})$  = 285,62 g mol<sup>-1</sup>); *D* = 6,4

**UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  = 458 nm;  $\lambda$  = 325; 243 nm

**PL** (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 475 nm):  $\lambda_{\text{max}}$  = 558 nm

#### 6.4.4 Synthese von Trimerchromophor-PPV 177



Zu Beginn werden 1,4-Bis[(*E*)-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2'-yl)-ethen-1''-yl]-2,5-dihexoxybenzol (**170a**) (0,15 mmol; 88 mg), 1,1-Bis(2',5'-di(3''-methoxybutoxy)-4'-iodphenyl)ethen (**173**) (0,149 mmol; 116 mg), Kaliumphosphat (1,20 mmol; 255 mg), Pd(dba)<sub>2</sub> (5 μmol; 3 mg) und <sup>*t*</sup>Bu<sub>3</sub>PHBF<sub>4</sub> (10 μmol; 3 mg) vorgelegt und entgast. Anschließend werden die Feststoffe durch trockenes, entgastes THF (3,8 mL) und entgastes Wasser (1,9 mL) gelöst. Daraufhin wird das Reaktionsmedium unter

Rühren für drei Tage unter Rückfluß erwärmt. Zwecks Aufarbeitung wird zuerst Salzsäure (50 mL;  $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ ), dann  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) hinzugegeben, woraufhin die Phasen getrennt werden. Die organische Phase wird mit Wasser ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ) extrahiert und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. von Lösungsmitteln befreit. Die Reinigung erfolgt durch Fällung mit Methanol (500 mL) aus der  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (50 mL). Der gelbe Niederschlag wird durch Zentrifugation abgetrennt und mit Methanol ( $3 \times 50 \text{ mL}$ ) gewaschen. Nach Trocknung i. Vak. wird das gelbe Trimerchromophor-PPV **177** (0,20 mmol; 56 mg) in einer Ausbeute von 44% erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,49$  (m, 4H,  $\text{H}^{4,5}$ ); 7,18 (s, 2H,  $\text{H}^3$ ); 7,11 (s, 2H,  $\text{H}^9$ ); 6,88 (s, 2H,  $\text{H}^8$ ); 5,60 (s, 2H,  $\text{H}^{13}$ ); 4,06 (t, 4H,  $\text{H}^{14}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,3 \text{ Hz}$ ); 4,02 (t, 4H,  $\text{H}^{20\text{a}}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,4 \text{ Hz}$ ); 3,83 (t, 4H,  $\text{H}^{20\text{b}}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,1 \text{ Hz}$ ); 1,82-1,98 (m, 6H,  $\text{H}^{22\text{a},15}$ ); 1,75 (m, 4H,  $\text{H}^{21\text{a}}$ ); 1,55 (m, 4H,  $\text{H}^{16}$ ); 1,28-1,46 (m, 14H,  $\text{H}^{22\text{b},21\text{b},17,18}$ ); 1,00 (d, 12H,  $\text{H}^{23\text{a}}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,3 \text{ Hz}$ ); 0,90 (t, 6H,  $\text{H}^{19}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,7 \text{ Hz}$ ); 0,80 (d, 12H,  $\text{H}^{23\text{b}}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 6,5 \text{ Hz}$ ).

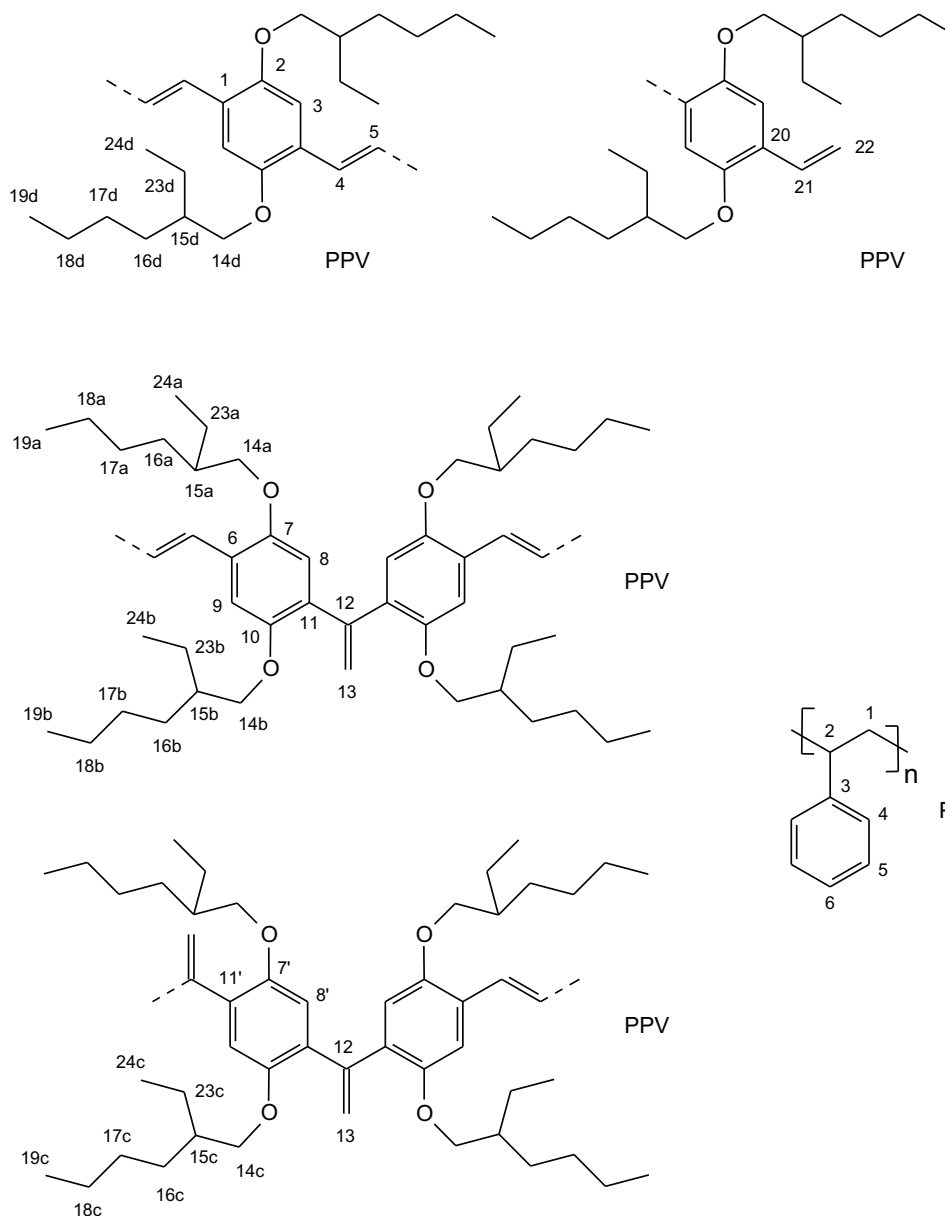
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151,2$  ( $\text{C}^2$ ); 151,0 ( $\text{C}^{7/10}$ ); 150,9 ( $\text{C}^{7/10}$ ); 145,5 ( $\text{C}^{12}$ ); 132,5 ( $\text{C}^{11}$ ); 127,6 ( $\text{C}^1$ ); 127,0 ( $\text{C}^6$ ); 123,5 ( $\text{C}^{4/5}$ ); 123,0 ( $\text{C}^{4/5}$ ); 118,9 ( $\text{C}^{13}$ ); 115,4 ( $\text{C}^8$ ); 110,6 ( $\text{C}^3$ ); 110,2 ( $\text{C}^9$ ); 69,6 ( $\text{C}^{14}$ ); 68,0 ( $\text{C}^{20\text{a}}$ ); 67,4 ( $\text{C}^{20\text{b}}$ ); 38,5 ( $\text{C}^{21\text{a}}$ ); 38,3 ( $\text{C}^{21\text{b}}$ ); 31,8 ( $\text{C}^{17}$ ); 29,7 ( $\text{C}^{15}$ ); 26,1 ( $\text{C}^{16}$ ); 25,5 ( $\text{C}^{22\text{a}}$ ); 24,6 ( $\text{C}^{22\text{b}}$ ); 22,9 ( $\text{C}^{23\text{a}}$ ); 22,8 ( $\text{C}^{18}$ ); 22,6 ( $\text{C}^{23\text{b}}$ ); 14,2 ( $\text{C}^{19}$ ).

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 21,8 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 26$ ;  $\overline{N}_R = 51$  bzw.  $\overline{P}_{n,nom} = 77$ );  $D = 4,6$

**UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{max} = 427 \text{ nm}$ ;  $\lambda = 324; 244 \text{ nm}$

**PL** ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{exc} = 475 \text{ nm}$ ):  $\lambda_{max} = 488 \text{ nm}$ ;  $\lambda = 513 \text{ nm}$

## 6.5 Synthese des Poly[2,5-Di(2'-ethylhexoxy)-*p*-phenylen-(2-<sup>13</sup>C)-vinylen]-*graft*-Polystyrol (185, <sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub>-*g*-PS)



**PPV-Vorbereitung** Zunächst wird 1,1-Diphenylhexyllithium dargestellt. Hierzu wird unter Schutzgasatmosphäre 1,1-Diphenylethylen (0,566 mmol; 102 mg; 100  $\mu$ L) vorgelegt und Butyllithium-Lösung (0,34 mmol; 320  $\mu$ L,  $c = 1,6 \text{ mol L}^{-1}$  in Hexan) zugegeben und geschüttelt, woraufhin sofort eine tiefrote Färbung zu beobachten



ist. Nach 1,5 Stunden kann die 1,1-Diphenylhexyllithium-Lösung zur Titration eingesetzt werden. Zwecks Titration wird Poly[2,5-Di(2'-ethylhexoxy)-*p*-phenylen-(2-<sup>13</sup>C)-vinyl] ]

(**158b**, <sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub>) (212 mg  $\equiv$  590  $\mu$ mol WE;  $\overline{M}_n = 11,7 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $x(1,1) = 0,42$ ) in entgastem, trockenem THF (31,8 mL) gelöst. Dann wird DPHLi-Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Das Ende der Titration ist erreicht, wenn die Rotfärbung der PPV-Lösung etwas dunkler wird.

**Polystyrolsynthese** Unter Schutzgasatmosphäre wird frisch umkondensiertes, trockenes Styrol (16 mmol; 1,7 g) in entgastem, trockenem Cyclohexan (24,3 mL) gelöst. Daraufhin erfolgt bei Raumtemperatur unter Rühren die Initiierung mit *sec.*-Butyllithium-Lösung (241  $\mu$ mol; 185  $\mu$ L;  $c = 1,3 \text{ mol L}^{-1}$  in Cyclohexan/Hexan ( $V/V = 92/8$ )), woraufhin für eine weitere Stunde gerührt wird. Ein geringer Teil der Polystyrylanion-Lösung wird mit Methanol protoniert um den Graftarm zu charakterisieren.

**GPC** (THF, PS):  $\overline{M}_n = 7,2 \text{ kg mol}^{-1}$  ( $\overline{P}_n = 69$ );  $D = 1,0$ .

**Pfropfung** Unter Schutzgas wird zur <sup>13</sup>C-PPV(OEH)<sub>2</sub>-Lösung die Polystyrylanion-Lösung (12,1 mL;  $c = 9,9 \text{ mmol L}^{-1}$  in Cyclohexan) hinzugegeben. Nach 18,5 Stunden Rühren bei -50 °C wird die Reaktion mit einem Überschuß Methanol abgebrochen. Daraufhin werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt und im weiteren das Rohprodukt fraktioniert gefällt. Hierzu wird der Feststoff in THF aufgenommen und durch sukzessive Zugabe von Methanol gefällt (Fraktionen F1 bis F6, s. Tab. 6.4). Die erste Fraktion wird erneut in THF vorgelegt und ein zweites Mal durch Zugabe von Methanol fraktioniert gefällt (Fraktionen F1.1 bis F1.5, s. Tab. 6.5). Abschließend werden die Fraktionen mittels GPC charakterisiert und zusätzlich von Fraktion F1.1 eine NMR-Messung aufgenommen.

Tabelle 6.4: GPC-Messungen (THF, PS, RI-Detektion) der Fraktionen F1 bis F6.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
$m / \text{mg}$	306	139	112	110	91	78
$\overline{M}_n / \text{kg mol}^{-1}$	37,0	19,6	11,2	8,3	7,6	7,0
$D$	1,5	1,3	1,2	1,1	1,1	1,1

Tabelle 6.5: GPC-Messungen (THF, PS, RI-Detektion) der Fraktionen F1.1 bis F1.5.

	F1.1	F1.1 (UV)	F1.2	F1.3	F1.4	F1.5
$m / \text{mg}$	46	46	99	76	24	39
$\overline{M}_n / \text{kg mol}^{-1}$	60,3	61,2	48,9	39,8	31,4	20,1
$D$	1,3	1,3	1,3	1,2	1,1	1,2

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8,72 (s, 1H, G-H3); 7,52 (dt, 1H, PPV5,  $^1J_{C,H}$  = 156,5 Hz,  $^3J_{H,H}(E)$  = 15,6 Hz); 7,52 (t, 1H, PPV4,  $^3J_{H,H}(E)$  = 15,6 Hz); 6,26-7,28 (m, 57H, PPV3,8,8',9+PS4,5,6); 5,60 (dd, 1H, G-H1,  $J$  = 6,0 Hz,  $J$  = 2,0 Hz); 5,55 (dd, 1H, G-H2,  $J$  = 4,3 Hz,  $J$  = 1,3 Hz); 5,55 (dm, 1H, PPV13,  $^1J_{C,H}$  = 155,0 Hz); 4,35 (t, 0,15H, H<sub>Alkyl</sub>); 3,50-4,10 (m, 12H, G-H4+H<sub>Alkyl</sub>); 0,50-2,70 (m, 109H, H<sub>Alkyl</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 150,5-151,2 (PPV2,7,7',10); 145,0-146,2 (PPV12+PS3); 127,8-128,4 (PS4,6); 125,8 (PS5); 121,6-122,7 (PPV4,5); 118,6 (PPV13); 113,3 (PPV22); 109,4 (PPV3,9); 108,1 (G-C1); 98,6 (G-C2); 70,5-72,1 (PPV14); 67,6 (G-C4a/b/c); 67,8 (G-C4a/b/c); 67,9 (G-C4a/b/c); 41,0-46,3 (PS1); 40,5 (PS2); 40,0 (PPV15); 39,6 (PPV15); 33,4; 31,0 (PPV16); 30,9 (PPV16); 30,4; 30,2; 29,3 (PPV17); 29,2 (PPV17); 24,5 (PPV23); 24,1 (PPV23); 23,6; 23,5; 23,3 (PPV18); 23,2 (PPV18); 23,1 (PPV18); 20,0; 19,8; 14,3 (PPV19); 14,2 (PPV19); 11,5 (PPV24); 11,2 (PPV24).

## 7 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Ac	Acylrest
Ad	Adamantylrest
ADMET	Acyclische Dienmetathese
Ar	Aryl- u. Arylenrest
B	Base
biphen	Biphenylrest
bipy	2,2'-Bipyridin-Ligand
Bn	Benzylrest
br	breit (NMR)
Bu	Butylrest
<sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butylrest
CD	Cyclodextrin
COSY	Correlated spectroscopy (NMR)
Cp	Cyclopentadienyl-Ligand
Cy	Cyclohexylrest
d	Dublett (NMR)
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon
<sup>i</sup> Dec	3,7-Dimethyloctylrest
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer (NMR)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOPV	(2,5-Dioctoxy-1,4-phenylenvinyl)-WE
DPE	1,1-Diphenylethylen

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Abkürzung	Bedeutung
DPH	Diphenylhexyl-Rest
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphano)ferrocen-Ligand
DVB	Divinylbenzol
$\eta$	Haptizität
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronenstoß, Elektronenionisation
EL	Elektrolumineszenz
Et	Ethylrest
ETL	Elektronenleiterschicht
Fc	Ferrocen
fur	Furyl-Rest
G-II	GRUBBS-Katalysator der zweiten Generation
GH-II	GRUBBS-HOVEYDA-Katalysator zweiter Generation
GPC	Gelpermeationschromatographie
Hex	Hexylrest
HFB	Hexafluor- <i>tert.</i> -butanol
HH	Kopf-Kopf-Verknüpfung
HMBC	Heteronuclear multiple bond coherence (NMR)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HSAB	Harte u. weiche Säuren u. Basen-Prinzip
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence (NMR)
HT	Kopf-Schwanz-Verknüpfung und Hochtemperatur (NMR, GPC)
HWE	HORNER-WADSWORTH-EMMONS
I-Effekt	Induktiver Effekt
IC	Interne Umwandlung
ISC	Intersystem Crossing
ITO	Indium-Zinn-Oxid
kat	katalytisch
L	Ligand
LCD	Flüssigkristallbildschirm

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Abkürzung	Bedeutung
LPPP	Leiter-PPP
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multiplett (NMR)
M-Effekt	Mesomerer Effekt
MALDI-TOF	Matrix assisted laser desorption ionization - time of flight
Me	Methylrest
MEH	2-Methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-Substitution
Ms	Methansulfonyl-(Mesyl)-Rest
MS	Massenspektrometrie
MTPPI	Methyl-triphenylphosphoniumiodid
n-Halbleiter	negativer Halbleiter
NBE	Norbornen
NHC	N-heterocyclisches Carben
NLO	Nicht-lineare Optik
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidinon
$\alpha$ -NPD	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenylbenzidin
OC <sub>1</sub> C <sub>10</sub>	2-Methoxy-5-(3',7'-dimethyloctoxy)-Substitution
OLED	Organische Leuchtdiode
p-Halbleiter	positiver Halbleiter
PA	Polyarylen
PAE	Poly(arylenethinylen)
PAV	Poly(arylenvinyle)
<sup>i</sup> Pe	3-Methylbutyl-Rest
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Polyfluoren
PFV	Poly(fluorenvinylen)
Ph	Phenylrest
PK	Polykondensation
PL	Photolumineszenz

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Abkürzung	Bedeutung
PLED	Polymer-Leuchtdiode
PPDFV	Poly(1,4-phenylen-1,2-difluorvinylen)
PPE	Poly(phenylenethinylen)
PPMV	Poly[2,5-dihexoxy-1,4-phenylen(1-methylvinylen)]
PPP	Poly( <i>p</i> -phenylen)
PPPV	Poly(phenyl- <i>p</i> -phenylenvinylen)
PPV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
ppy	2-Phenylpyridin-Ligand
PPy	Polypyrrol
PPyV	Poly(2,5-pyridylvinylen)
Pr	1-Propylrest
<sup>i</sup> Pr	2-Propylrest
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonat
PT	Polythiophen
PTFPV	Poly(2,3,5,6-tetrafluor-1,4-phenylenvinylen)
PTV	Poly(thiophenvinylen)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
py	Pyridin-Ligand
q	8-Hydroxychinolin-(Oxin)-Ligand
qa	Quartett (NMR)
R	organischer Rest und statistische Kopf/Schwanz-Verknüpfung
rflx	Rückflußbedingungen
RI	Brechungsindex
ROMP	Ringöffnende Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
S	Singulett (elektronische Multiplizität) und SCHROCK-Katalysator
SDS	Natriumdodecylsulfat

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Abkürzung	Bedeutung
SM	Small Molecule
sp	Septett (NMR)
SPC	SUZUKI-Polykondensation
T	Triplett (elektronische Multiplizität)
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TCB	Trichlorbenzol
terpy	Terpyridin-Ligand
Tf	Trifluormethansulfonyl-(Triflat)-Rest
TFPV	(2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-phenylenvinyl)-WE
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilylrest und Tetramethylsilan
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
tol	Tolylrest
UV	Ultraviolett
UZ	Ultrazentrifuge
Vak	Vakuum
VIS	Sichtbarer Bereich des elektromagnet. Spektrums
VPO	Dampfdruckosmometrie
WE	Wiederholungseinheit

## 8 Größenverzeichnis

Zeichen	Größe	Einheit
$A$	Ausbeute und Absorption	$[A] = 1$ $[A] = 1$
$\chi$	Energiebarriere und Volumenanteil	$[\chi] = \text{eV}$ $[\chi] = 1$
$c$	Stoffmengenkonzentration	$[c] = \text{mol L}^{-1}$
$\delta$	Chemische Verschiebung	$[\delta] = 1$
$d$	Durchmesser	$[d] = \text{m}$
$D$	Polydispersität	$[D] = 1$
$D_1$	Delaytime (NMR)	$[D_1] = \text{s}$
$\eta$	Quanteneffizienz, s. auch Abkürzungen	$[\eta] = 1$
$E$	Energie	$[E] = \text{eV}$
$E_F$	Fermienergie	$[E_F] = \text{eV}$
$F$	Integralfläche	$[F] = 1$
$J$	Kopplungskonstante	$[J] = \text{Hz}$
$2J$	Austauschkopplungskonstante	$[2J] = \text{cm}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge	$[\lambda] = \text{m}$
$m$	Masse und Masse (Massenspektrometrie)	$[m] = \text{kg}$ $[m] = \text{amu, Da}$
$M$	Molmasse	$[M] = \text{g mol}^{-1}$
$\overline{M}_n$	Mittlere Molmasse (Zahlenmittel)	$[\overline{M}_n] = \text{g mol}^{-1}$
$\overline{M}_w$	Mittlere Molmasse (Gewichtsmittel)	$[\overline{M}_w] = \text{g mol}^{-1}$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$[\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}$
$n$	Stoffmenge	$[n] = \text{mol}$
$N$	Anzahl	$[N] = 1$
$\overline{N}_r$	Mittlere Anzahl der Reaktionen	$[\overline{N}_r] = 1$
$NS$	Scan-Anzahl (NMR)	$[NS] = 1$

---

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*



Zeichen	Größe	Einheit
$p$	Druck	$[p] = \text{bar}$
$\overline{P}_n$	Mittlerer Polymerisationsgrad (Zahlenmittel)	$[\overline{P}_n] = 1$
$R_f$	Retentionsfaktor	$[R_f] = 1$
$S$	Selektivität	$[S] = 1$
$\theta$	Temperatur	$[\theta] = ^\circ\text{C}$
$\Theta$	Tolmanwinkel	$[\Theta] = ^\circ$
$t$	Zeit	$[t] = \text{d, min, h}$
$T$	Thermodynamische Temperatur	$[T] = \text{K}$
$T_g$	Glastemperatur	$[T_g] = ^\circ\text{C}$
$U$	Spannung	$[U] = \text{V}$
$V$	Volumen	$[V] = \text{L}$
$w$	Massenanteil	$[w] = 1$
$x$	Stoffmengenanteil	$[x] = 1$
$z$	Ladungszahl	$[z] = 1$

Indizes: *exc* - Anregung  
*ges* - gesamt  
*korr* - korrigiert  
*max* - maximal  
*nom* - nominell

# Literaturverzeichnis

1. Kiy, M. *Phys. unserer Zeit* **2003**, *34*, 27.
2. Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K. *Chem. unserer Zeit* **2005**, *39*, 336.
3. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
4. Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 417.
5. Menard, E.; Meitl, M. A.; Sun, Y.; Park, J.; Shir, D. J.; Nam, Y.; Jeon, S.; Rogers, J. A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1117.
6. Forrest, S. R. *Nature* **2004**, *428*, 911.
7. de Gans, B.-J.; Duineveld, P. C.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203.
8. Gasman, L. in *European technology: Flat panel displays*; Bieller, S., Hrsg., 6. Aufl.; VDMA-Verlag: Frankfurt/Main, 2008; Kapitel OLEDs, flexible displays and the future, S 14.
9. Holonyak, Jr., N.; Bevacqua, S. F. *Appl. Phys. Lett.* **1962**, *1*, 82.
10. Bernanose, A.; Comte, M.; Vouaux, P. *J. Chim. Phys.* **1953**, *50*, 64.
11. Gurnee, E. F.; Teoste Fernandez, R. *Organic electroluminescent phosphors*, US3172862A1 (Ser.No. 59278), 1965, The Dow Chemical Company.
12. Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
13. Tang, C. W. *Organic electroluminescent cell*, US4356429A1, 1982, Eastman Kodak Company.
14. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
15. Sony Corporation, *Sony launches world's first OLED TV*, Pressemitteilung, 2007, [22.02.2010] <http://www.sony.net/sonyinfo/news/press/200710/07-1001E/index.html>.
16. Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574.
17. Shirakawa, H. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642.

18. MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581.
19. MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649.
20. Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591.
21. Heeger, A. J. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660.
22. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
23. Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982.
24. Deußen, M.; Bäessler, H. *Chem. unserer Zeit* **1997**, *31*, 76.
25. Minami, T. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5822.
26. Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
27. Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556.
28. Groenendaal, L. B.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
29. Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
30. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
31. Schmechel, R.; von Seggern, H. *Phys. Stat. Sol. (a)* **2004**, *201*, 1215.
32. *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*; Yersin, H., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
33. You, Y.; Park, S. Y. *Dalton Trans.* **2009**, 1267.
34. Chou, P.-T.; Chi, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380.
35. Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970.
36. Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109.
37. Langecker, J.; Rehahn, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *209*, 258.
38. Rehahn, M.; Langecker, J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2007**, *48*, 591.
39. Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477.

40. Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
41. Giesa, R. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *C36*, 631.
42. *Organic light-emitting devices - Synthesis, properties and applications*; Müllen, K.; Scherf, U., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
43. Lenz, R. W.; Handlovits, C. E. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 813.
44. Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, *365*, 628.
45. Moslin, R. M.; Andrew, T. L.; Kooi, S. E.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 20.
46. Jin, Y.; Kim, J.; Lee, S.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6711.
47. Babudri, F.; Cardone, A.; Farinola, G.; Martinelli, C.; Mendichi, R.; Naso, F.; Striccoli, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1977.
48. Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Capezzuto, P.; Bruno, G.; Babudri, F.; Cardone, A.; Martinelli, C.; Farinola, G.; Naso, F.; Büchel, M. *Polymer* **2008**, *49*, 4133.
49. Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
50. Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58.
51. Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 62.
52. Günes, S.; Neugebauer, H.; Serdar Sariciftci, N. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
53. Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A. *Chem. Rev.* **2007**, 1272.
54. Holzer, W.; Penzkofer, A.; Schmitt, T.; Hartmann, A.; Bader, C.; Tillmann, H.; Raabe, D.; Stockmann, R.; Hörhold, H.-H. *Opt. Quant. Electron.* **2001**, *33*, 121.
55. Hide, F.; Díaz-García, M. A.; Schwartz, B. J.; Heeger, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430.
56. Thomas III, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.
57. Mochizuki, H.; Mizokuro, T.; Tanigaki, N.; Hiraga, T. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 2794.
58. Kunzelman, J.; Kinami, M.; Crenshaw, B. R.; Protasiewicz, J. D.; Weder, C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 119.

59. Muktha, B.; Madras, G.; Guru Row, T. N.; Scherf, U.; Patil, S. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7994.
60. Gilch, H. G.; Wheelwright, H. L. *J. Polym. Sci.* **1966**, *4*, 1337.
61. Schwalm, T.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3921.
62. Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8842.
63. Schwalm, T.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 33.
64. Schwalm, T.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 207.
65. Wessling, R. A. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, *72*, 55.
66. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. *Polyelectrolytes from bissulfonium salts*, US3401152 (Ser.No. 591706), 1968, The Dow Chemical Company.
67. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. *Polyxylylidenes and method of preparation*, US3532643 (Ser.No. 617832), 1970, The Dow Chemical Company.
68. Wessling, R. A.; Zimmerman, R. G. *Polyxylylidene articles*, US3706677 (Ser.No. 78154), 1972, The Dow Chemical Company.
69. McDonald, R. N.; Campbell, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669.
70. Drefahl, G.; Hörhold, H.-H.; Wildner, H. *Mitteilungsblatt Ges. Berlin* **1965**, *12*, 140.
71. Drefahl, G. *Nachr. Chem. Techn.* **1965**, *13*, 451.
72. Hörhold, H.-H.; Opfermann, J. *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 105.
73. Hörhold, H.-H.; Schön, R. *Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Verbindungen mit konjugierten Strukturgliedern*, DD84272, 1971.
74. Pfeiffer, S.; Hörhold, H.-H. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1870.
75. Koßmehl, G.; Yaridjanian, A. *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3419.
76. Kretzschmann, H.; Meier, H. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5059.
77. Meier, H.; Kretzschmann, H.; Lang, M. *J. Prakt. Chem.* **1994**, *336*, 121.
78. Carothers, W. H. *Chem. Rev.* **1931**, *8*, 353.
79. Ouchi, K. *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 333.
80. Ballester, M.; Castañer, J.; Riera, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 957.

81. Hoyt, J. M.; Koch, K.; Austin Sprang, C.; Stregevsy, S.; Frank, C. E. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1964**, 5, 680.
82. Hoyt, J. M.; Frank, C. E.; Koch, K. *Dipolar aprotic solvent system for polymerization of bis-( $\alpha$ -haloalkyl)aromatic compounds in the presence of a coupling agent*, US3345332A1 (Ser.No. 356928), 1967, National Distillers and Chemical Corporation.
83. Hoyt, J. M.; Koch, K. *Novel, aromatically-substituted poly(vinylene) polymers and their production*, US3472806 A1 (Ser.No. 570771), 1969, National Distillers and Chemical Corporation.
84. Hörhold, H.-H.; Gottschaldt, J.; Opfermann, J. *J. Prakt. Chem.* **1977**, 319, 611.
85. Hörhold, H.-H.; Räthe, H.; Helbig, M.; Opfermann, J. *Makromol. Chem* **1987**, 188, 2083.
86. Hörhold, H.-H.; Helbig, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1987**, 12, 229.
87. Hörhold, H.-H.; Bleyer, A.; Birckner, E.; Heinze, S.; Leonhardt, F. *Synth. Met.* **1995**, 69, 525.
88. Rajaraman, L.; Balasubramanian, M.; Nanjan, M. *Curr. Sci.* **1980**, 49, 101.
89. Feast, W. J.; Millichamp, I. S. *Polymer Commun.* **1983**, 24, 102.
90. Feast, W. J.; Millichamp, I. S.; Friend, R. H.; Horton, M. E.; Phillips, D.; Rughooputh, S. D. D. V.; Rumbles, G. *Synth. Met.* **1985**, 10, 181.
91. Cooke, A. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1991**, 24, 1404.
92. Rehahn, M.; Schlüter, A.-D. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, 11, 375.
93. Gonçalves, C. S.; Serbena, J. P.; Hümmelgen, I. A.; Gruber, J. *Macromol. Symp.* **2006**, 245, 22.
94. Bayer, R.; Pöhlmann, T.; Nuyken, O. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14, 359.
95. Black, G.; Maher, D.; Risse, W. in *Handbook of metathesis*; Grubbs, R. H., Hrsg.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003; Vol. III, Kapitel Living ring-opening olefin metathesis polymerization, S 2–71.
96. Yu, C.-Y.; Turner, M. L. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7961.
97. Yu, C.-Y.; Turner, M. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7797.
98. Spring, A. M.; Yu, C.-Y.; Horie, M.; Turner, M. L. *Chem. Commun.* **2009**, 2676.

99. Yu, C.-Y.; Kingsley, J. W.; Lidzey, D. G.; Turner, M. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1889.
100. Yu, C.-Y.; Horie, M.; Spring, A. M.; Tremel, K.; Turner, M. L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 222.
101. Thorn-Csányi, E.; Höhnk, H.-D. *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 101.
102. Thorn-Csányi, E.; Pflug, K. P. *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2287.
103. Thorn-Csányi, E.; Pflug, K. P. *J. Mol. Catal.* **1993**, *84*, 253.
104. Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P.; Hammer, J. *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 15.
105. Conticello, V. P.; Gin, D. L.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708.
106. Wagaman, M. W.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3985.
107. Pu, L.; Wagaman, M. W.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1138.
108. Miao, Y.-J.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9379.
109. Miao, Y.-J.; Bazan, G. C. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1063.
110. Bazan, G. C.; Miao, Y.-J.; Renak, M. L.; Sun, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2618.
111. Bazan, G. C.; Renak, M. L.; Sun, B. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1085.
112. Schwendeman, J. E.; Cameron Church, A.; Wagener, K. B. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 597.
113. Odian, G. *Principles of polymerization*, 4. Aufl.; John Wiley&Sons, 2004.
114. Wolf, A.; Wagener, K. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1991**, *32*, 535.
115. Thorn-Csányi, E.; Pflug, K. P. *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 69.
116. Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 147.
117. Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3827.
118. Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 21.
119. Nomura, K.; Miyamoto, Y.; Morimoto, H.; Geerts, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6166.
120. Weychardt, H.; Plenio, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 1479.

121. Weycharadt, H. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2008.
122. Thorn-Csányi, E.; Kraxner, P.; Strachota, A. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 223.
123. Peetz, R.; Strachota, A.; Thorn-Csányi, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 1439.
124. Miller, C. G.; Harper, A. W. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, *44*, 816.
125. Oakley, G. W.; Wagener, K. B. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 15.
126. Pecher, J.; Mecking, S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7733.
127. Schlick, H.; Stelzer, F.; Tasch, S.; Leising, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *160*, 71.
128. Peetz, R. M.; Sinnwell, V.; Thorn-Csányi, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *254*, 165.
129. Lehman Jr., S. E.; Wagener, K. B. in *Late transition metal polymerization catalysis*; Rieger, B.; Saunders Baugh, L.; Kacker, S.; Striegler, S., Hrsg.; Wiley-VCH, 2003; Kapitel Catalysis in acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization, S 193–229.
130. Bochmann, M.; Kelly, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 532.
131. Giesa, R.; Schulz, R. C. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 857.
132. Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R.; Bolognesi, A.; Destri, S.; Catellani, M.; Mascherpa, M. ; Zhuo, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 364.
133. Bolognesi, A.; Catellani, M.; Musco, A.; Pontellini, R. *Synthetic Metals* **1993**, *55*, 1255.
134. Bolognesi, A.; Catellani, M.; Porzio, W.; Speroni, F.; Galarini, R.; Musco, A.; Pontellini, R. *Polymer* **1993**, *34*, 4150.
135. Marsella, M. J.; Swager, T. M. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1992**, *33*, 1196.
136. Tian, J.; Thompson, M. E.; Wu, C.-C.; Sturm, J. C.; Register, R. A. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1994**, *35*, 761.
137. Marsella, M. J.; Fu, D.-K.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 145.
138. Tian, J.; Wu, C.-C.; Thompson, M. E.; Sturm, J. C.; Register, R. A.; Marsella, M. J.; Swager, T. M. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 395.



139. Onoda, M. *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 1327.
140. Bao, Z.; Chan, W. K.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426.
141. Babudri, F.; Cardone, A.; Chiavarone, L.; Ciccarella, G.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Scamarcio, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 1621.
142. Babudri, F.; Cicco, S. R.; Chiavarone, L.; Farinola, G. M.; Lopez, L. C.; Naso, F.; Scamarcio, G. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1573.
143. Babudri, F.; Farinola, G. M.; Omar, O. H.; Naso, F.; Botta, C.; Bolognesi, A. *Arkivoc* **2002**, 11, 256.
144. Babudri, F.; Cardone, A.; Chiavarone, L.; Ciccarella, G.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Scamarcio, G. *Chem. Commun.* **2001**, 1940.
145. Havinga, E. E.; Mutsaers, C. M.; Jenneskens, L. W. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 769.
146. Babudri, F.; Cicco, S. R.; Farinola, G. M.; Naso, F. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 905.
147. Naso, F.; Babudri, F.; Farinola, G. M. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1485.
148. Li, X.; Zhang, Y.; Yang, R.; Huang, J.; Yang, W.; Cao, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 2325.
149. Chiavarone, L.; Farinola, G. M.; Losacco, A.; Striccoli, M.; Torsi, L.; Scamarcio, G.; Sibilano, M.; Cicco, S. R.; Babudri, F.; Naso, F. in *Innovative light emitting materials*; Vincenzini, P.; Righini, G. C., Hrsg.; Advances in Science and Technology; Techna Group: Faenza, 1999; Kapitel Bridged alkoxy substituted PPV light emitting diodes, S 271–278.
150. Bolognesi, A.; Botta, C.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Hassan, O.; Naso, F. *Synth. Met.* **1999**, 102, 919.
151. Zou, Y.; Hou, J.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2006**, 39, 8889.
152. Akagi, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 2463.
153. Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Ragni, R. *Chem. Commun.* **2007**, 1003.
154. Farinola, G. M.; Babudri, F.; Cardone, A.; Omar, O. H.; Naso, F. *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1735.
155. Cassano, T.; Tommasi, R.; Babudri, F.; Cardone, A.; Farinola, G. M.; Naso, F. *Optics Letters* **2002**, 27, 2176.
156. Koch, F.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1531.

157. Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
158. Schlüter, A. D. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 1533.
159. Lopez, L. C.; Strohrriegel, P.; Stübinger, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1926.
160. Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Umeda, K.; Akamatsu, K.; Tsuruoka, T.; Nawafune, H.; Ozawa, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4350.
161. Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Fukuse, Y.; Wakioka, M.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2006**, 39, 2039.
162. Michels, J. J.; O'Connell, M. J.; Taylor, P. N.; Wilson, J. S.; Cacialli, F.; Anderson, H. L. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6167.
163. Anderson, H. L.; Frampton, M. J. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1046.
164. Anderson, H. L.; Frampton, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1028.
165. Terao, J.; Tang, A.; Michels, J. J.; Krivokapic, A.; Anderson, H. L. *Chem. Commun.* **2004**, 56.
166. Zhu, Z.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3471.
167. Zhu, Z.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9670.
168. Li, J.; Kendig, C. E.; Nesterov, E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15911.
169. Denmark, S. E.; Sweis, R. F. in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*; de Meijere, A.; Diederich, F., Hrsg., 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004; Kapitel Organosilicon compounds in cross-coupling reactions, S 163–216.
170. Babudri, F.; Farinola, G. M.; Lopez, L. C.; Martinelli, M. G.; Naso, F. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3878.
171. Ancora, R.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Ragni, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 4127.
172. Katayama, H.; Nagao, M.; Moriguchi, R.; Ozawa, F. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 676, 49.
173. Odoi, M. Y.; Hammer, N. I.; Sill, K.; Emrick, T.; Barnes, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3506.
174. Skaff, H.; Sill, K.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11322.
175. Kaneko, T.; Toriu, S.; Kuzumaki, Y.; Nishide, H.; Tsuchida, E. *Chem. Lett.* **1994**, 2135.

176. Nishide, H.; Kaneko, T.; Nii, T.; Katoh, K.; Tsuchida, E.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 548.
177. Nishide, H.; Kaneko, T.; Nii, T.; Katoh, K.; Tsuchida, E.; Lahti, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9695.
178. Nishide, H.; Kaneko, T.; Toriu, S.; Kuzumaki, Y.; Tsuchida, E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 499.
179. Nishide, H.; Hozumi, Y.; Nii, T.; Tsuchida, E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3986.
180. Nishide, H.; Miyasaka, M.; Tsuchida, E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7399.
181. Takahashi, M.; Nakazawa, T.; Tsuchida, E.; Nishide, H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6383.
182. Murata, H.; Takahashi, M.; Namba, K.; Takahashi, N.; Nishide, H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 631.
183. Murata, H.; Yonekutan, Y.; Nishide, H. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4889.
184. Takasu, A.; Iso, K.; Dohmae, T.; Hirabayashi, T. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 411.
185. Suzuki, M.; Sho, K.; Lim, J.-C.; Saegusa, T. *Polym. Bull. (Heidelberg, Ger.)* **1989**, *21*, 415.
186. Jikei, M.; Miyauchi, M.; Ishida, Y.; aki Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 979.
187. Jikei, M.; Ishida, Y.; Seo, Y.; aki Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7924.
188. Jikei, M.; Ishida, Y.; aki Kakimoto, M.; Imai, Y. *React. Func. Polym.* **1996**, *30*, 117.
189. Suzuki, M.; Lim, J.-C.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1574.
190. Greiner, A.; Bolle, B.; Hesemann, P.; Oberski, J. M.; Sander, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 113.
191. Pasco, S. T.; Lahti, P. M.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6933.
192. Mpallas, J. G.; Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1091.
193. Ahn, T.; Jang, M. S.; Shim, H.; Hwang, D.; Zyung, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3279.
194. Pang, Y.; Li, J.; Hu, B.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3946.

195. Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7300.
196. Brenda, M.; Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 1083.
197. Klingelhöfer, S.; Schellenberg, C.; Pommerehne, J.; Bäessler, H.; Greiner, A.; Heitz, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1511.
198. Klingelhöfer, S. Doktorarbeit, Philips-Universität Marburg, 1996.
199. Krebs, F. C.; Nyberg, R. B.; Jorgenson, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1313.
200. Greiner, A.; Martelock, H.; Noll, A.; Siegfried, N.; Heitz, W. *Polymer* **1991**, *32*, 1857.
201. Nielsen, K. T.; Bechgaard, K.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 658.
202. Duprez, V.; Biancardo, M.; Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10436.
203. Hiroshi, K.; Iwahiro, O. *Poly\*99substitutedd3\*66carbazolediyl vinylene\* derivative and its preparation*, JP56086160, 1981, Asahi Glass Co Ltd.
204. Asahi Glass Co Ltd, *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 604697.
205. Hiroshi, K.; Iwahiro, O. *Carbazole derivative and its preparation*, JP56086159, 1981, Asahi Glass Co Ltd.
206. Asahi Glass Co Ltd, *Chem. Abstr.* **1981**, *95*, 204698.
207. Hiroshi, K.; Iwahiro, O. *Preparation of polyarylenevinylene*, JP57207618, 1982, Asahi Glass Co Ltd.
208. Asahi Glass Co Ltd, *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 23139.
209. Hiroshi, K.; Iwahiro, O. *Preparation of polyarylenevinylene*, JP57207619, 1982, Asahi Glass Co Ltd.
210. Asahi Glass Co Ltd, *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 6224.
211. Heitz, W.; Brüggling, W.; Freund, L.; Gailberger, M.; Greiner, A.; Jung, H.; Kampschulte, U.; Nießner, N.; Osan, F.; Schmidt, H.-W.; Wicker, M. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 119.
212. Greiner, A. Doktorarbeit, Philips-Universität Marburg, 1988.
213. Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 581.
214. Martelock, H.; Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 967.
215. Bao, Z.; Chen, Y.; Cai, R.; Yu, L. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5281.

216. Yu, L.; Bao, Z. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 156.
217. Pan, M.; Bao, Z.; Yu, L. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1995**, *36*, 618.
218. Pan, M.; Bao, Z.; Yu, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5151.
219. Chan, W.-K.; Yu, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6410.
220. Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9289.
221. Bao, Z.; Amundson, K. R.; Lovinger, A. J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8647.
222. Kimoto, A.; Masachiko, K.; Cho, J.-S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1179.
223. Kimoto, A.; Masachiko, K.; Cho, J.-S.; Higuchi, M.; Yamamoto, K. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5706.
224. Lim, S.-J.; Seok, D. Y.; An, B.-K.; Jung, S. D.; Park, S. Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9.
225. Ejima, H.; Iwata, T.; Yoshie, N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9846.
226. Kheter Paul, G.; Mwaura, J.; Argun, A. A.; Taranekar, P.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7789.
227. Tanaka, S.; Iso, T.; Sugiyama, J.; Takeuchi, K.; Ueda, M. *Synth. Met.* **2005**, *154*, 125.
228. Lee, Y.; Liang, Y.; Yu, L. *Synlett* **2006**, 2879.
229. Wang, Q.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11806.
230. Wang, Q.; Wang, L.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12860.
231. Peng, Z.; Gharavi, A. R.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4622.
232. Peng, Z.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3777.
233. Wong, C. T.; Chan, W. K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 455.
234. Cheng, Y.; Zou, X.; Zhu, D.; Zhu, T.; Liu, Y.; Zhang, S.; Huang, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 650.
235. Baek, N. S.; Kim, H. K.; Lee, Y.; gill Kang, J.; Kim, T. J.; Hwang, G. T.; Kim, B. H. *Thin Solid Films* **2002**, *417*, 111.
236. You, W.; Wang, L.; Wang, Q.; Yu, L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4636.
237. Bao, Z.; Chen, Y.; Yu, L. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4629.

238. Krebs, F. C.; Hagemann, O.; Jorgenson, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 211.
239. Peng, Z.; Galvin, M. E. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1785.
240. Thompson, B. C.; Madrigal, L. G.; Pinto, M. R.; Kang, T.-S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1417.
241. Karastatiris, P.; Mikroyannidis, J. A.; Spiliopoulos, I. K.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7867.
242. Izumi, A.; Nomura, R.; Masuda, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8918.
243. Song, S.-Y.; Ahn, T.; Shim, H.-K.; Song, I.-S.; Kim, W.-H. *Polymer* **2001**, *42*, 4803.
244. Peng, Z.; Xu, B.; Zhang, J.; Pan, Y. *Chem. Commun.* **1999**, 1855.
245. Peng, Z.; Pan, Y.; Zhang, J. *Polym. Prepr.(Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41*, 806.
246. Kim, J. H.; Lee, H. *Synth. Met.* **2004**, *144*, 169.
247. Kim, J. H.; Park, J. H.; Lee, H. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3414.
248. Kim, J. H.; Lee, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, *25*, 652.
249. Mikroyannidis, J. A. *Synth. Met* **2004**, *145*, 271.
250. Mikroyannidis, J. A.; Spiliopoulos, I. K.; Kasimis, T. S.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9295.
251. Mikroyannidis, J. A.; Barberis, V. P.; Ding, L.; Karasz, F. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3212.
252. Liu, Y.; Zong, L.; Zheng, L.; Wu, L.; Cheng, Y. *Polymer* **2007**, *48*, 6799.
253. Chen, S.-H.; Chen, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4514.
254. Barberis, V. P.; Mikroyannidis, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3556.
255. Paik, K. L.; Baek, N. S.; Kim, H. K.; Lee, Y.; Lee, K. J. *Thin Solid Films* **2002**, *417*, 132.
256. Lim, J.-C.; Suzuki, M.; Saegusa, T. *Polym. Bull.(Heidelberg, Ger.)* **1993**, *31*, 651.
257. Shim, H.-K.; Ahn, T.; Lee, H.-Y. *Korea Polym. J.* **2001**, *9*, 116.

258. Jung, S.-H.; Kim, H. K.; Kim, S.-H.; Kim, Y. H.; Jeoung, S. C.; Kim, D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9277.
259. Jin, S.-H.; Hwang, C.-K.; Gal, Y.-S.; Park, D.-K.; Cho, S.-J.; Shin, D.-M.; Lee, J.-W. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1975.
260. Mikroyannidis, J. A.; Spiliopoulos, I. K.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Synth. Met.* **2004**, *142*, 113.
261. Sengupta, S.; Sadhukhan, S. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1999**, 2235.
262. Itami, K.; Ohashi, Y.; Yoshida, J.-I. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2778.
263. Grisorio, R.; Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Romanazzi, G.; Suranna, G. P. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2555.
264. Grisorio, R.; Mastrorilli, P.; Nobile, C. F.; Romanazzi, G.; Suranna, G. P.; Gigli, G.; Ciccarella, G.; Cosma, P.; Acierno, D.; Amendola, E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4865.
265. Grisorio, R.; Piliego, C.; Fini, P.; Cosma, P.; Mastrorilli, P.; Gigli, G.; Suranna, G. P.; Nobile, C. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6051.
266. Grisorio, R.; Piliego, C.; Striccoli, M.; Cosma, P.; Fini, P.; Gigli, G.; Mastrorilli, P.; Suranna, G. P.; Nobile, C. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20076.
267. Grisorio, R.; Piliego, C.; Cosma, P.; Fini, P.; Mastrorilli, P.; Gigli, G.; Suranna, G. P.; Nobile, C. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2093.
268. Hunt, A. R.; Stewart, S. K.; Whiting, A. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3599.
269. Stewart, S. K.; Whiting, A. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 293.
270. Darses, S.; Genêt, J.-P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288.
271. Darses, S.; Michaud, G.; Genêt, J.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1875.
272. Darses, S.; Michaud, G.; Genêt, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 5045.
273. Molander, G. A.; Brown, A. R. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9681.
274. Molander, G. A.; Rodríguez Rivero, M. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 107.
275. Molander, G. A.; Bernardi, C. R. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8424.
276. Mikroyannidis, J. A.; Yu, Y.-J.; Lee, S.-H.; Jin, J.-I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4494.
277. Bräse, S.; de Meijere, A. in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*; de Meijere, A.; Diederich, F., Hrsg., 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004; Kapitel Cross-coupling of organyl halides with alkenes: the Heck reaction, S 217–315.

278. Miyaki, N.; Tomita, I.; Endo, T. *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 685.
279. Miyaki, N.; Tomita, I.; Kido, J.; Endo, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4504.
280. Kannoo, S.; Saruhashi, T.; Ishibe, S.; Nakagawa, K.; Tomita, I. *Polym. Bull.* **2006**, *57*, 843.
281. Nakagawa, K.; Tomita, I. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9212.
282. Ishibe, S.; Tomita, I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3403.
283. Nakagawa, K.; Tomita, I. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 638.
284. Choi, C.-K.; Tomita, I.; Endo, T. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 137.
285. Weder, C.; Wrighton, M. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
286. Chen, K.; Li, H.; Chen, C.; Yang, S.; Hsieh, B. R.; Hsu, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8617.
287. Bidan, G.; Guillerez, S.; Sorokin, V. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 157.
288. Arakawa, K.; Eguchi, T.; Kakinuma, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2419.
289. Meier, H.; Ickenroth, D.; Stalmach, U.; Koynov, K.; Bahtiar, A.; Bubeck, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 4431.
290. Meier, H.; Aust, H. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 466.
291. Szmant, H. H.; Colón, J.; Castrillón, J. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 573.
292. Harth, E.; Van Horn, B.; Lee, V. Y.; Germack, D. S.; Gonzales, C. P.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8653.
293. Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
294. Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550.
295. Shaughnessy, K. H.; Kim, P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2133.
296. Stambuli, J. P.; Stauffer, S. R.; Shaughnessy, K. H.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2677.
297. Littke, A. F.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10.
298. Littke, A. F.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989.
299. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.



300. Rahman, M. M.; Liu, H.-Y.; Eriks, K.; Prock, A.; Giering, W. P. *Organometallics* **1989**, *8*, 1.
301. Ehrentraut, A.; Zapf, A.; Beller, M. *Synlett* **2000**, 1589.
302. Datta, A.; Ebert, K.; Plenio, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 4685.
303. Preuß, M. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2003.
304. Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2908.
305. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
306. Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
307. Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
308. Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.
309. Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768.
310. Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824.
311. Whitcombe, N. J.; Hii, K. K. M.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449.
312. Schwalm, T. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2008.
313. Jeffery, T. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113.
314. Carström, A.-S.; Frejd, T. *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 163.
315. Amatore, C.; Azzabi, M.; Jutand, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.
316. Amatore, C.; Jutand, A.; Suarez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531.
317. Meid, D. unveröffentlichte Ergebnisse, 2004, TU Darmstadt (AK Prof. Dr. M. Rehahn).
318. Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771.
319. Buback, M.; Perković, T.; Redlich, S.; de Meijere, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 2375.
320. Mitchell, T. N. in *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*; de Meijere, A.; Dieckerich, F., Hrsg., 2. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004; Kapitel Organotin reagents in cross-coupling reactions, S 125–161.
321. Denmark, S. E.; Butler, C. R. *Chem. Commun.* **2009**, 20.

322. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176.
323. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350.
324. Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
325. Stille, J. K. *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504.
326. Lightowler, S.; Hird, M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3963.
327. Koeckelberghs, G.; Vangheluwe, M.; Persoons, A.; Verbiest, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8142.
328. Kalinowski, H.-O.; Berger, S.; Braun, S. *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1984; S 543–547.
329. Schaeffer, Jr, C.; Zuckerman, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 407.
330. Ratier, M.; Jousseau, B.; Noiret, N.; Petit, N.; Latigue, J.-C.; Pétraud, M. *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 176.
331. Littke, A. F.; Schwarz, L.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6343.
332. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2411.
333. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2568.
334. Peyroux, E.; Berthiol, F.; Doucet, H.; Santelli, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 1075.
335. Littke, A. F.; Dai, C.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020.
336. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387.
337. Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586.
338. Matteson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4228.
339. Braun, J.; Normant, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, *8*, 2557.
340. Sakamoto, J.; Rehahn, M.; Wegener, G.; Schlüter, A. D. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 653.
341. Trost, B. M.; Ball, Z. T. *Synthesis* **2005**, 853.
342. Miyaura, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1535.
343. Pereira, S.; Srebnik, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 3127.
344. Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3482.

345. Matsumoto, T.; Ishida, T.; Koga, N.; Iwamura, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9952.
346. Itami, K.; Tonogaki, K.; Ohashi, Y.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4093.
347. Zapf, A.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1830.
348. an der Heiden, M. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2002.
349. Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 32.
350. Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Kraft, A.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Friend, R. H.; Gymer, R. W. *Nature* **1992**, *356*, 47.
351. Stalmach, U.; Kolshorn, H.; Brehm, I.; Meier, H. *Liebigs Ann.* **1996**, 1449.
352. Narwark, O.; Meskers, S. C. J.; Peetz, R.; Thorn-Csányi, E.; Bäessler, H. *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 1.
353. Seixas de Melo, J.; Pina, J.; Burrows, H. D.; Brocke, S.; Herzog, O.; Thorn-Csányi, E. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 236.
354. Hay, M.; Klavetter, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7112.
355. Wang, H.; You, W.; Jiang, P.; Yu, L.; Wang, H. H. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 986.
356. Colak, D. G.; Cianga, I.; Yagci, Y.; Cirpan, A.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 5301.
357. Oberski, M. Doktorarbeit, Philips-Universität Marburg, 1993.
358. Langecker, J. Doktorarbeit, TU Darmstadt, 2008.
359. Köllhofer, A.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1416.
360. Lein, M. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 2002.
361. Hermann, W. A.; Köcher, C.; Gooßen, L. J.; Artus, G. R. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
362. Hermann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
363. Hermann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2602.
364. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*, 5. Aufl.; Butterworth-Heinemann, 2003.
365. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.

## Ich bedanke mich bei...

...Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Möglichkeit zur Bearbeitung der interessanten Themenstellung in seinem Arbeitskreis, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und die Gewährung des notwendigen Freiraums zur Realisierung eigener Ideen. Herzlich bedanken möchte ich mich auch für seinen steten Rückhalt. Darüber hinaus möchte ich ihm für die gründliche Durchsicht des Manuskripts und die Gelegenheit zur Erweiterung meines wissenschaftlichen Horizonts danken.

...bei den Mitgliedern des Arbeitskreis *von Seggern* am Fachbereich Material- und Geowissenschaften für die gute Zusammenarbeit, insbesondere für die Unterstützung von Dr. Arne Fleißner.

...Stefan Tockner für die große Hilfestellung bei der Anionik und Christian Lichtsinn für die Unterstützung im Labor.

...der NMR- und MS-Abteilung des Clemens-Schöpf-Instituts für Organische Chemie für die schnelle Bearbeitung der Meßaufträge sowie den einen und auch anderen Spezialwunsch, insbesondere bei Dr. habil. Reinhard Meusinger für seine Diskussionsbereitschaft bei der Spektreninterpretation.

...den Mitgliedern der Abteilung Analytik des Deutschen Kunststoff-Instituts, insbesondere Christoph Brinkmann und Karsten Rode für die zahlreichen GPC- und MALDI-TOF-MS-Messungen und ihre Diskussionsbereitschaft bei deren Interpretation.

...den Mitgliedern des Arbeitskreis *Rehahn* für das angenehme Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft untereinander. Bedanken möchte ich mich speziell für die vielen - nicht immer - fachlichen Diskussionen zur organischen Elektronik mit Dr. Jens "Paule" Langecker und Dr. Michael Roth sowie Paules Linux-Support. Zudem möchte ich Maja Markovic für die gute Laborpartnerschaft danken.

...den technischen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie für die Anfertigung von Spezialausrüstung und den gemeinsamen Kampf gegen den Zahn der Zeit.

...Dr. Peter Dehnert für sein Engagement während der Ausbildung an der Odenwaldschule/Ober-Hambach und die Begleitung in der Zeit danach.

...meiner Familie, die mir stets Rückhalt gegeben hat! Ohne ihre Unterstützung, Verständnis und Geduld wäre das Studium und die Promotion nur schwer durchführbar gewesen.

Michael Preuß  
Borstellstraße 28  
12167 Berlin

Berlin, 31.05.2010

#### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Michael Preuß  
Borstellstraße 28  
12167 Berlin

Berlin, 31.05.2010

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.